

Министерство образования и науки Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Школа Инженерная школа природных ресурсов

Направление подготовки 18.04.01 Химическая технология топлива и газа

Отделение школы (НОЦ) Отделение химической инженерии

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Тема работы
Повышение эффективности процесса алкилирования бензола этиленом с использованием компьютерной моделирующей системы

УДК 547.53:66.095.253:547.313.2:004.9

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ6Б	Паппел Кристина Хейновна		

Руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент отделения химической инженерии	Долганова Ирэна Олеговна	к.т.н.		

КОНСУЛЬТАНТЫ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент отделения социально-гуманитарных наук	Креницына Зоя Васильевна	к.т.н.		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент отделения контроля и диагностики	Король Ирина Степановна	к.х.н.		

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Руководитель ООП	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент отделения химической инженерии	Юрьев Егор Михайлович	к.т.н.		

Томск – 2018 г.

ПЛАНИРУЕМЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ОБУЧЕНИЯ ПО ООП

Код результата	Результат обучения
Профессиональные компетенции	
P1	Применять <i>глубокие</i> естественно-научные, математические и инженерные <i>знания</i> для создания <i>новых</i> материалов
P2	Применять <i>глубокие знания</i> в области современных технологий химического производства для решения <i>междисциплинарных</i> инженерных задач
P3	Ставить и решать <i>инновационные</i> задачи <i>инженерного анализа</i> , связанные с созданием материалов и изделий, с использованием системного анализа и моделирования объектов и процессов химической технологии
P4	Разрабатывать химико-технологические процессы, <i>проектировать</i> и использовать <i>новое</i> оборудование для создания материалов, конкурентоспособных на <i>мировом</i> рынке
P5	Проводить теоретические и экспериментальные <i>исследования</i> в области создания <i>новых</i> материалов, современных химических технологий, нанотехнологий
P6	Внедрять, <i>эксплуатировать</i> современные высокотехнологичные линии автоматизированного производства, обеспечивать их <i>высокую эффективность</i> , соблюдать правила охраны здоровья и безопасности труда на химическом производстве, выполнять требования по защите окружающей среды
Универсальные компетенции	
P7	Использовать <i>глубокие знания</i> по <i>проектному менеджменту</i> для ведения <i>инновационной</i> инженерной деятельности с учетом юридических аспектов защиты интеллектуальной собственности
P8	<i>Активно</i> владеть <i>иностранным языком</i> на уровне, позволяющем работать в иноязычной среде, разрабатывать документацию, презентовать и защищать результаты инновационной инженерной деятельности
P9	Эффективно работать индивидуально, в качестве <i>члена и руководителя группы</i> , состоящей из специалистов различных направлений и квалификаций, демонстрировать ответственность за результаты работы и готовность <i>следовать корпоративной культуре</i> организации
P10	Демонстрировать <i>глубокие знания социальных, этических и культурных аспектов</i> инновационной инженерной деятельности, компетентность в вопросах <i>устойчивого развития</i>
P11	<i>Самостоятельно учиться</i> и непрерывно <i>повышать квалификацию</i> в течение всего периода профессиональной деятельности

Министерство образования и науки Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Инженерная школа природных ресурсов
Направление подготовки (специальность) Химическая технология топлива и газа
Отделение химической инженерии

УТВЕРЖДАЮ:
Руководитель ООП

(Подпись) (Дата) (Ф.И.О.)

**ЗАДАНИЕ
на выполнение выпускной квалификационной работы**

В форме:

магистерской диссертации
(бакалаврской работы, дипломного проекта/работы, магистерской диссертации)

Студенту:

Группа	ФИО
2ДМ6Б	Паппел Кристине Хейновне

Тема работы:

Повышение эффективности процесса алкилирования бензола этиленом с использованием компьютерной моделирующей системы	
Утверждена приказом директора (дата, номер)	от 19.03.2018 №1881/с

Срок сдачи студентом выполненной работы:	01.06.2018
--	------------

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

Исходные данные к работе	<p>Объект исследования – реактор алкилирования бензола этиленом на цеолитном катализаторе.</p> <p>Сырьем – бензол, этилен.</p> <p>Режим работы – непрерывный.</p> <p>Продукт процесса – этилбензол.</p> <p>Данные полученные с установки алкилирования используются для расчетов.</p>
Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов	<ol style="list-style-type: none"> 1 Обзор литературы процесса алкилирования бензола этиленом 2 Объект и методы исследования процесса 3 Экспериментальная часть. Результаты исследования определения природы и механизма образования побочных продуктов процесса алкилирования бензола этиленом 4 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение 5 Социальная ответственность <p>Заключение</p> <p>Список публикаций</p>

Перечень графического материала		Технологическая схема получения этилбензола, графики по экспериментальным исследованиям и графики по результатам расчетов на модели
Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы		
Раздел	Консультант	
«Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»	Криницына Зоя Васильевна, к.т.н., доцент отделения социально-гуманитарных наук	
«Социальная ответственность»	Король Ирина Степановна, к. х. н., доцент отделения контроля и диагностики, Доцент	
Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:		
1 Обзор литературы 1.1 Обзор технологий алкилирования бензола легкими олефинами 1.1.1 Технологии алкилирования бензола этиленом 1.1.2 Технологии получения кумола 1.2 Основные типы реакторов алкилирования 1.3 Катализаторы процесса алкилирования и трансалкилирования 1.3.1 Газофазное алкилирования бензола 1.3.2 Жидкофазное алкилирование бензола 1.3.3 Дезактивация катализаторов	1 Literature review 1.1 Overview of benzene alkylation technologies for light olefins 1.1.1. Technologies for benzene alkylation with ethylene 1.1.2 Cumene production technologies 1.2 Basic types of alkylation reactors 1.3 Catalysts for the alkylation and transalkylation processes 1.3.1 Vapor-phase benzene alkylation 1.3.2 Liquid- phase benzene alkylation 1.3.3 Catalyst deactivation	

Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику	
---	--

Задание выдал руководитель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Долганова Ирэна Олеговна	к.т.н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ6Б	Паппел Кристина Хейновна		

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»

Студенту:

Группа	ФИО
2ДМ6Б	Паппел Кристина Хейновна

Школа	ИШПР	Отделение школы (НОЦ)	ОХИ
Уровень образования	Магистратура	Направление/специальность	ХТТ и Г

Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:

1. Характеристика объекта исследования (вещество, материал, прибор, алгоритм, методика, рабочая зона) и области его применения	<p>Объектом исследования является установка получения этилбензола на цеолитном катализаторе. Исследование предполагает создание компьютерной моделирующей системы для процесса алкилирования бензола этиленом.</p> <p>Рабочая зона – компьютерный класс.</p> <p>Тренажерная система может быть применена как в образовательных учреждениях, так и на нефтеперерабатывающих заводах.</p>
--	---

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

<p>1. Производственная безопасность</p> <p>1.1. Анализ выявленных вредных факторов при разработке и эксплуатации проектируемого решения в следующей последовательности:</p> <ul style="list-style-type: none"> – физико-химическая природа вредности, её связь с разрабатываемой темой; – действие фактора на организм человека; – приведение допустимых норм с необходимой размерностью (со ссылкой на соответствующий нормативно-технический документ); – предлагаемые средства защиты; – (сначала коллективной защиты, затем – индивидуальные защитные средства). <p>1.2. Анализ выявленных опасных факторов при разработке и эксплуатации проектируемого решения в следующей последовательности:</p> <ul style="list-style-type: none"> – механические опасности (источники, средства защиты); – термические опасности (источники, средства защиты); – электробезопасность (в т.ч. статическое электричество, молниезащита – источники, средства защиты); – пожаровзрывобезопасность (причины, профилактические мероприятия, первичные средства пожаротушения). 	<p>1.1 К вредным факторам относят:</p> <p>- Освещение на рабочем месте (СП 52.13330.2011 Естественное и искусственное освещение. Освещение);</p> <p>- Неоптимальные микроклиматические условия в холодное время года. (СП 60.13330.2012 Отопление, вентиляция и кондиционирование воздуха);</p> <p>- Электромагнитное излучение (источник – компьютер). (ГОСТ 12.1.006–84 ССБТ. Электромагнитные поля радиочастот. Общие требования безопасности).</p> <p>1.2 К опасным факторам относят:</p> <p>- Токоведущие части электрооборудования. (ГОСТ 12.1.038–82 ССБТ. Электробезопасность. Предельно допустимые уровни напряжений прикосновения и токов);</p> <p>- Повышенное значение напряжения в электрической цепи, молнезащита. (ГОСТ 12.1.030–81 ССБТ. Защитное заземление, зануление).</p>
<p>2. Экологическая безопасность:</p> <ul style="list-style-type: none"> – защита селитебной зоны – анализ воздействия объекта на атмосферу (выбросы); – анализ воздействия объекта на гидросферу (сбросы); 	<p>Математическая модель, реализованная в виде компьютерной программы, не оказывает влияния на окружающую среду.</p> <ul style="list-style-type: none"> - Нет воздействия на селитебную зону; - Нет воздействия на атмосферу; - Нет воздействия на гидросферу;

<ul style="list-style-type: none"> – анализ воздействия объекта на литосферу (отходы); – разработать решения по обеспечению экологической безопасности со ссылками на НТД по охране окружающей среды. 	<p>-Способы утилизации компьютеров и другой оргтехники. (ГОСТ Р 56397-2015. Техническая экспертиза работоспособности радиоэлектронной аппаратуры, оборудования информационных технологий, электрических машин и приборов. Общие требования).</p>
<p>3. Безопасность в чрезвычайных ситуациях:</p> <ul style="list-style-type: none"> – перечень возможных ЧС при разработке и эксплуатации проектируемого решения; – выбор наиболее типичной ЧС; – разработка превентивных мер по предупреждению ЧС; – разработка действий в результате возникшей ЧС и мер по ликвидации её последствий. 	<p>К чрезвычайным ситуациям относится: -Пожар на рабочем месте. -В случае возникновения ЧС предусмотрены первичные средства пожаротушения: огнетушители ОХП-10 и ОУ-5 для тушения электрооборудования. (Федеральный закон от 22.07.2013 г. №123 – ФЗ, Технический регламент о требованиях пожарной безопасности); - ГОСТ Р 22.0.01-94. Безопасность в ЧС. Основные положения;</p>
<p>4. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности:</p> <ul style="list-style-type: none"> – специальные (характерные при эксплуатации объекта исследования, проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства; – организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны. 	<p>-Технический перерыв, организация рабочего места и правила работы. (ТОИ Р-45-084-01. Типовая инструкция по охране труда при работе на персональном компьютере; <u>ГОСТ Р ИСО 9241-4-2009. Эргономические требования к проведению офисных работ с использованием видеодисплейных терминалов (VDT). Часть 4. Требования к клавиатуре).</u></p>

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	
---	--

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент отделения контроля и диагностики	Король Ирина Степановна	К.Х.Н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ6Б	Паппел Кристина Хейновна		

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА
«ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И
РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ»

Студенту:

Группа	ФИО
2ДМ6Б	Паппел Кристине Хейновне

Школа	ИШПР	Отделение школы (НОЦ)	ОХИ
Уровень образования	Магистратура	Направление/специальность	ХТТ и Г

Исходные данные к разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»:

1. Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих	Бюджет научного исследования должен обеспечить полное и достоверное отражение всех видов планируемых расходов. В процессе формирования бюджета, планируемые затраты группируются по статьям.
2. Нормы и нормативы расходования ресурсов	Методические указания по разработке раздела
3. Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования	Отчисления на социальные нужды в 2018 году составляет 27,1 %

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

1. Оценка коммерческого и инновационного потенциала НТИ	1.1 Потенциальные потребители результатов исследования 1.2. Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения 1.3 Диаграмма Исикавы 1.4. Оценка готовности проекта к коммерциализации 1.5. Методы коммерциализации результатов научно-технического исследования
2. Разработка устава научно-технического проекта	2.1. Устав проекта 2.2. Организационная структура проекта 2.3 Ограничения и допущения проекта
3. Планирование процесса управления НТИ: структура и график проведения, бюджет, риски и организация закупок	3.1. Иерархическая структура проекта 3.2. Контрольные события проекта 3.3. План проекта 3.4. Бюджет научного исследования 3.5. Организационная структура проекта 3.6. Потенциальные риски
4. Определение ресурсной, финансовой, экономической эффективности	4.1 Оценка сравнительной эффективности исследования

Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей):

1. Диаграмма Исикавы
2. Сегментирование рынка
3. Оценка конкурентоспособности технических решений

4. График проведения и бюджет НТИ
5. Оценка ресурсной, финансовой и экономической эффективности НТИ
6. Потенциальные риски

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент отделения социально- гуманитарных наук	Криницына Зоя Васильевна	к.т.н., доцент		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ6Б	Паппел Кристина Хейновна		

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа содержит 127 стр., 25 рис., 38 табл., 90 источников литературы, 2 прил.

Ключевые слова: АЛКИЛИРОВАНИЕ, БЕНЗОЛ, ЭТИЛЕН, ЭТИЛБЕНЗОЛ, ТРАНСАЛКИЛИРОВАНИЕ, МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ, КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ, КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ.

Объектом исследования является процесс алкилирования бензола этиленом на цеолитном катализаторе.

Цель работы – повышение эффективности работы промышленной установки получения этилбензола на цеолитном катализаторе с использованием математической модели.

В работе выполнен термодинамический и кинетический анализ реакций, протекающих в реакторе алкилирования бензола этиленом, детально изучены механизмы этих реакций, определены энергии активации и предэкспоненциальные множители в уравнении Аррениуса для целевых и побочных реакций.

Основной метод, применяемый в работе – метод математического моделирования. Модель объекта строилась с учетом физико-химических закономерностей протекания процесса.

Степень внедрения: результаты исследований апробированы на экспериментальных данных с промышленной установки алкилирования одного из нефтехимических предприятий России.

Областью применения модели является нефтехимическая промышленность.

Дипломная работа выполнена в текстовом редакторе Microsoft® Office Word 2007.

Введение

Этилбензол (ЭБ) используется почти исключительно как промежуточный продукт для производства стирола. Его получают алкилированием бензола этиленом в жидкой или паровой фазе [1].

В зависимости от используемого катализатора и условий алкилирования, наряду с ЭБ, происходит образование ди-, три- и тетраэтилбензолов (среди них 85-97 мас. % составляет ДЭБ) в количестве от 1 до 15 мас. % от общего алкилата. Для повышения эффективности производства ЭБ процесс алкилирования комбинируют с трансалкилированием, что позволяет преобразовывать побочные продукты и полиалкилбензолы в ЭБ [2].

Около 60% мирового производства бензола чистотой более 99,9% и примерно 10% этилена полимеризационной чистоты используются для производства ЭБ. Однако, известны и другие способы, согласно которым возможно применение этилена разбавленного метаном и этаном, то есть. этан-этиленовой фракции [3].

Большая доля спроса на бензол во всем мире определяется производством ЭБ, динамику роста потребления которого можно проследить по мощности производства бензола в мире/России, составляющей, млн. т: в 1976 г. – 18.8/0.7 [4], в 1986 г. – 25.1/0.9, в 1996 г. – 33.5/1.0 [5], в 2007 г. – 41.0/1.7, соответственно [6].

Мировая потребность в ЭБ приблизится к 35.5 млн. т [7]. Объем производства ЭБ/стирола в России в 1997 г. составил 186/162 тыс. т, в 2004 г. – 580/516 тыс. т, а в 2009 г. – 805/700 тыс. т. Прирост рынка ЭБ достигает 4–5% в год, по прогнозам на 2011 г [1].

Производителями ЭБ/стирола в РФ являются ОАО “Нижнекамскнефтехим” (345/300 тыс. т/год), ОАО “Салаватнефтеоргсинтез” (230/200 тыс. т/год), ОАО “Стирол” (ЗАО “СибурХимпром”) (140/120 тыс. т/год), ОАО “Ангарская нефтехимическая компания” (90/80 тыс. т/год).

Для повышения эффективности и оптимизации процесса применяют метод математического моделирования, который обладает высокой параметрической чувствительностью. Разработанная модель реактора, должна учитывать основные физико-химические особенности процесса.

Целью данной работы является проведение расчетов, направленных на повышение эффективности, процесса алкилирования бензола этиленом с учетом дезактивации цеолитного катализатора и создание математической модели установки одного из нефтехимических предприятий России, обладающей высоким прогностическим потенциалом.

Необходимо отметить, что при моделировании важно использовать реальные данные, полученные с действующей промышленной установки. Это позволит обеспечить ее высокую адекватность.

1 Обзор литературы

Реакции алкилирования ароматических углеводородов алкенами занимают одно из важнейших мест в промышленности основного органического и нефтехимического синтеза. Эти продукты необходимы для получения высокооктановых топлив, антиокислителей, поверхностно-активных веществ, а так же служат сырьём для дальнейших синтезов (этилбензол, изопропилбензол, высшие алкилароматические углеводороды и др.)

1.1 Обзор технологий алкилирования бензола легкими олефинами

Этилбензол и кумол являются главными производными бензола. В совокупности эти два вещества составляют почти 75% мирового потребления бензинов.

1.1.1 Технологии алкилирования бензола этиленом

До 1980 г. почти весь этилбензол производился на алюмохлоридном (AlCl_3) катализаторе по реакции Фиделя-Крафтса. Небольшие объёмы получали на другом катализаторе Фиделя-Крафтса – трифториде бора. В малых количествах этилбензол выделяли также путем весьма энергоемкой перегонки как побочный продукт из смеси ксилолов. В 1980 г. заработала первая установка, в которой применялся цеолитный катализатор [1]. Рассмотрим основные технологии.

- Технология Monsanto-Lummus

Около 40% этилбензола получают по реакции Фриделя-Крафтса на основе AlCl_3 . Этот процесс работает при низком соотношении Б : Э (2 : 3,5) и температуре 250 °С. В данной технологии в качестве катализатора используется AlCl_3 , алкилирование и трансалкилирование ведется в одном реакторе.

Однако, из-за эксплуатационных расходов, связанных с коррозией AlCl_3 , с безопасностью обращения и утилизации большинство производителей перешли к процессам на цеолитных катализаторах.

Промышленность обратилась к более селективным катализаторам дегидрирования этилбензола, дающим еще большее значение чистоты этилбензола [7,8].

- Технология Mobil-Badger получения этилбензола

Впервые введенный в 1980 году парофазный процесс Mobil-Badger является широко используемым для получения этилбензола на цеолитах. В этой технологии бензол с этиленом алкилируется в реакторе с неподвижным слоем в газовой фазе с использованием катализатора на основе ZSM 5 [7,8]. Свежий и регенерированный бензол смешиваются с диэтилбензолом, и потоком подают вместе со свежим этиленом в реактор алкилирования. Процесс идет при молярном соотношении Б : Э (5:20) при температурах 370 - 420 °С и давлениях 0,69 - 2,76 МПа.

Процесс имеет общий выход этилбензола 99,0%. Потери селективности как для тяжелых ароматических соединений, так и для ксилолов уменьшились более чем на 50%. Энергетическая эффективность процесса Mobil-Badger высока: все экзотермическое тепло используется.

- Технология EBMax

EBMax представляет собой жидкофазный процесс получения этилбензола, где в качестве катализатора используется цеолит MCM-22 [9-11]. Катализатор MCM-22 является более селективным, чем цеолиты с большими порами, включая цеолиты Beta и Y. Это позволяет использовать низкое соотношение подачи бензола к этилену (от 3 до 5). Пониженное соотношения Б : Э снижает скорость циркуляции бензола, повышает эффективность и снижает пропускную способность колонны для извлечения бензола. Процесс EBMax работает при низких температурах, и поэтому уровень ксилолов в продукте этилбензола очень низок (менее 10%).

В процессе EBMax бензол подают на дно заполненного жидкостью многослойного реактора. Этилен подают вместе с бензолом, а также между слоями катализатора. Полиэтилбензолы (ПЭБ), которые состоят в основном из диэтилбензола, подвергаются трансалкилированию бензолом во втором

реакторе для образования дополнительного этилбензола. Процесс трансалкилирования может протекать как в жидкой, так и в паровой фазах. Парофазный процесс удаляет бензол с близкими по кипению циклогексаном и метилциклопентаном, а также пропил- и бутилбензолы. Так как в процессе ЕВМах образуются небольшое количество пропила и бутилбензола, энергетически более выгодно использовать жидкофазный процесс.

- Технология Lummus-UOP

В 1989 году Unocal-ABB Lummus Crest вводит жидкофазный процесс на основе модифицированного цеолитного Y-катализатора. Аппаратурное оформление процесса практически идентично с ЕВМах технологией, где используются два реактора, один для алкилирования бензола, а другой для трансалкилирования диэтилбензола. Реакторы работают вблизи критических температур реакционных смесей, чтобы максимизировать выход. Температура реакции обычно составляет менее 270 °С. Рабочее давление составляет около 3,8 МПа. Также в качестве катализатора может использоваться цеолит типа ZSM-5 [10].

- Технология CDTech

Процесс протекает в жидкой и паровой фазах одновременно. Из аппаратурного оформления была исключена колонна дистилляции. Колонна состоит из двух частей. Верхняя секция заполнена необходимыми катализаторами, а нижняя секция оборудована тарелками. Этилен подают в нижнюю часть колонны, на дно слоя катализатора, бензол в свою очередь вводят в верхнюю часть колонны через рефлюкс-барабан. Противоток уменьшает образование кокса и ограничивает образование побочных продуктов. Катализатор упакован в специально разработанные рулоны из стальной сетки и стекловолокна. В качестве катализатора используется цеолит Y [11]. Рабочие температуры ниже, чем в процессе Lummus-UOP. Продуктом процесса является смесь этилбензола и ПЭБ. Этилбензол удаляется в сепарационную колонну, а ПЭБ направляют в отдельный реактор трансалкилирования. Основными преимуществами процесса CDTech

являются длительный срок службы катализатора и высокая селективность продукта. На рисунке 1 представлено схематическое описание реакционной дистиляционной установки.

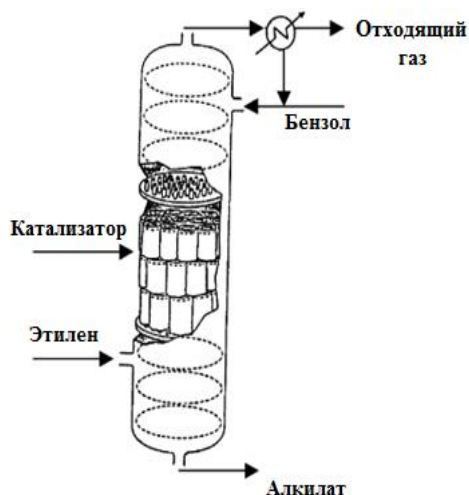


Рисунок 1 – Схематическое изображение дистиляционной колонны процесса CDТес

- Технология Senopіc

Это процесс жидкофазного алкилирования. В данной технологии в качестве катализатора используют цеолиты АЕВ-2 и АЕВ-6. Катализатор АЕВ-2 обладает высокой селективностью и стабильностью. Процесс осуществляется при молярном соотношении бензол:этилен (3-6):1, температуре 200-250 °С и 3,6 МПа. Срок службы катализатора составляет 6 лет. При молярном соотношении 5:1, конверсия этилена составляет почти 100 %, селективность составляет 86,5 %, а общий выход этилбензола составляет 99,9 %. АЕВ-2 также подходит для трансалкилирования. При температуре 213-221 °С, конверсия этилбензола составляет около 80 % и селективность 100 %. АЕВ-6 разработан с применением гораздо меньшего количества β цеолита в качестве активного компонента. Алкилирование может проводиться с низким соотношением бензол:этилен 3,5:1; селективность составляет около 88%, а выход этилбензола составляет 99,7%. Использование АЕВ-6 в качестве катализатора значительно снижает потребление энергии [9].

- Технология Dow Chemical

Dow Chemical ввел двухступенчатое алкилирование бензола этаном [12]. Этан дегидрируют на морденитном катализаторе, который содержит цинк, галлий или один из металлов платиновой группы. В патенте [13] галлиевый морденит имеет селективность 86 % при 50 % конверсии за проход. В качестве катализатора могут быть использованы и цеолитные катализаторы Beta, Y и ZSM-5. Процесс Dow Chemical позволяет использовать недорогой разбавленный этилен без необходимости напрямую использовать установку каталитического крекинга. К тому же этот процесс идет без образования диенов и ацетилена, которые являются каталитическими ядами. Следовательно, данный процесс может быть экономически более выгодным, но этот процесс в промышленности не применяется.

В таблице 1 приведено сравнение основных промышленных методов получения этилбензола.

Таблица 1 – Основные промышленные методы получения этилбензола [14]

	Monsant o- Lummu s	Mobil– Badger	EBMax	Lummus– UOP	CDTech EB	Senopic
Алкилирование						
Температура, °C	160	370 -420	240 – 270	270	—	200-250
Катализатор	AlCl ₃	ZSM-5	MCM – 22	Y	ZSM-5	АЕВ-2 (АЕВ-6)
Время жизни катализатора, г.	—	1	3	1	5	6
Фаза	Жид- кость	Пар	Жид- кость	Жид- кость	Жид- кость и пар	Жид- кость
Мольное соотношение бензол:этилен	2,5	7,6	4	7,2	—	(3-6)/1
Выход этилбензола, %	99,7	99,2	99,5	98,2	99,7	99,9
Трансалкилирование						
Катализатор	Идет вместе с алкилированием		ZSM-5	Y	Y	АЕВ-2
Фаза	—	—	Пар	Жид- кость	Жид- кость	Жид- кость

Из таблицы 1 видно, что самой предпочтительной является технология Senopric. Но на производстве чаще применяется технология EBMaх, так как в ней используется менее чистый этилен по сравнению с другими технологиями [15].

1.1.2 Технологии получения кумола

Как и этилбензол, кумол является промежуточными компонентом при производстве фенола [16]. За последние 7 лет производители кумола начали переходить на более экологически чистые и эффективные процессы на основе цеолитного катализатора. Основными из них являются процессы Mobil-Badger, UOP, Dow и CDCumene. Процессы на основе цеолита приводят к более высоким выходам кумола, чем традиционный процесс SPA, поскольку большая часть побочного продукта диизопропилбензола (ДИПБ) в процессах трансалкилирования превращается в кумол.

- Технология SPA

SPA-катализатор состоит из сложной смеси ортосиликонфосфата, пиросиликонфосфата и полифосфорной кислоты, поддерживаемых на кизельгуре. Для поддержания желаемого уровня активности в реактор непрерывно подают небольшое количество воды. Вода постоянно выделяет H_3PO_4 , вызывая коррозию. Давление SPA-процесса составляет от 3,0 до 4,1 МПа, температура от 180 до 230 °С, соотношение бензол:пропилен от 5 до 7. Из-за олигомеризации пропилена и образования побочных тяжелых продуктов алкилатов выход кумола ограничен величиной 95 %. Помимо кумола, продукт состоит из 4-5% ди- и три-изопропилбензолов.

- Технология Mobil-Badger

Данная технология впервые была внедрена компанией «Gulf Georgia», в 1994 году. Установка включает в себя алкилатор, трансалкилатор с неподвижными слоями катализаторов и сепарационную секцию [17,18]. На рисунке 2 представлено схематическое описание процесса. Свежий и циркуляционный бензол с жидким пропиленом подают в реактор

алкилирования, где пропилен полностью вступает в реакцию. Полученные полиизопропилбензолы (ПИПБ) смешивают с бензолом и отправляют в блок трансалкилирования для получения дополнительного кумола, затем в депропанизатор для отгонки пропана. В следующей колонне отгоняется бензол, возвращающийся затем в блок алкилирования. Далее на небольшой дистиляционной установке отгоняют кумол.

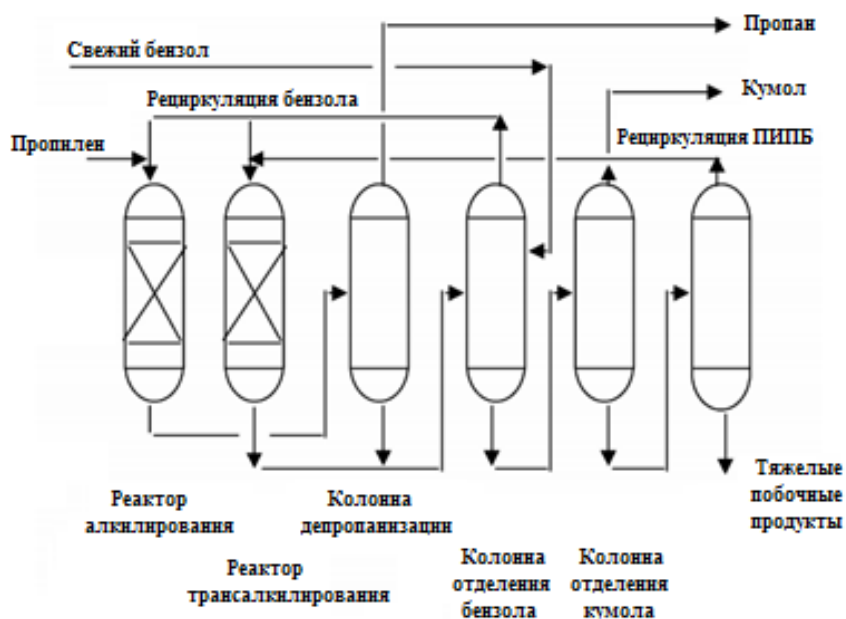


Рисунок 2 – Схематическая схема жидкофазного процесса Mobil-Badger получения кумола

Процесс Mobil-Badger имеет общий выход кумола 99,97 %. Высокая чистота кумола в основном объясняется высокой селективностью катализатора MCM-22. Этот катализатор уникален по своей способности минимизировать олигомеризацию пропилена. Селективность катализатора MCM-22 уменьшает реакции коксообразования, которые, как правило, сокращают длину цикла. Цеолитный β -катализатор дает значительно больше пропиленового олигомера, но имеет немного более низкую селективность для полиизопропилбензолов.

- Технология Q-Max

Процесс Q-Max компании «Universal Oil Products» (UOP) был впервые запущен на установке BTL Specialty в 1996 году [19]. Этот процесс

предназначен для получения высококачественного кумола алкилированием бензола пропиленом на регенерируемом цеолитном катализаторе [20, 21]. В отличие от старых технологий, Q-Max характеризуется исключительно высоким выходом и превосходным качеством продукта, низкими капитальными и эксплуатационными затратами, малыми объемами твердых отходов и некоррозионной технологической средой [15]. Общий выход кумола не менее 99,7 %, остальные 0,3 % или менее составляют тяжелый ароматический побочный продукт.

Схема потока практически идентична схеме процесса Mobil-Badger, показанной на рисунке 2. Сообщается, что UOP работает на катализаторах QZ-2001 и QZ-2000, которые являются очень активными и селективными для кумола [22].

- Технология Dow chemical 3-DDM

Данный процесс использует высокоиндексированный морденитовый катализатор в двухстадийном алкилировании и трансалкилировании с неподвижным слоем [23-24]. Стадия трансалкилирования на основе морденита действует с 1992 года на голландском заводе «Dow's Terneuzen» [25]. Алкилирование проводят в многослойном реакторе с неподвижным слоем. Тепло реакции регенерируется через теплообменники с обратным потоком.

Dow удалось обойти проблемы коксования, благодаря собственному процессу деалюминирования. В ходе процесса деалюминирования образуется система мезопор, которая изменяют одномерную пористую систему морденита в псевдо-трехмерную систему. Генерация замедляет способность кокса блокировать доступ к активным центрам. Морденитовый катализатор Dow имеет молярное соотношение кремний:алюминий, равное 70:1, соответствующее цеолиту с низкой плотностью кислотного центра, но с высокой концентрацией [26]. Низкая плотность кислотного центра приводит к снижению скорости переноса водорода и олигомеризации пропилена. Высокая концентрация кислотного центра позволяет проводить реакцию при

температурах, ниже которых образование н-пропилбензола становится значительным.

На первой стадии получают кумол и значительное количество дипропилбензола при температурах ниже 170 °С. Из-за высокой селективности морденита основным компонентом в продукте является C₁₂-изомер, содержание триизопропилбензол очень низкое. На второй стадии для получения дополнительного кумола, полипропилбензолы трансалкилируют бензолом при температуре реактора приблизительно 150 °С. Этот процесс работает при более низких соотношениях бензол:пропилен, чем обычный SPA-процесс.

- Технология CDCumene

Технология CDCumene включает применение CD процесса, у которого аппаратное оформление практически идентично вышеупомянутому процессу производства этилбензола CDTech [27, 28, 29]. В качестве катализаторов используются цеолиты Y и β. Срок службы катализатора более 2 лет.

Получение кумола начинается с алкилирования бензола пропиленом, дающего смесь алкилированного и полиалкилированного бензолов. Затем из смеси перегонкой выделяют кумол, а ПИПБ для максимального увеличения выхода кумола повторно алкилируют бензолом. Выход кумола более 99% [28]. Алкилирование имеет изотермический характер при относительно низких температурах и давлениях. Кроме кумола, в продукте присутствует смесь этилбензол и н-пропилбензола.

1.2 Основные типы реакторов алкилирования

Основным аппаратом процесса алкилирования является реактор, назначение которого обеспечить тесный контакт между катализатором и сырьем. Одна и та же реакция может быть проведена в реакторах различного типа. При выборе реакционного аппарата для проведения процесса

необходимо учитывать возможность создания этого аппарата. Применяются следующие типы реакторов.

- Трубчатый реактор

Трубчатые реакторы часто используются в промышленных масштабах при больших объемах производства, поскольку они имеют более высокую скорость конвертирования сырья в единицу объема реактора, чем другие реакторы непрерывных систем [29].

Любой реактор с высоким соотношением длины (высоты) к диаметру можно назвать трубчатым реактором. Трубчатые реакторы могут использоваться как для гомогенных, так и для гетерогенных реакций. Например, крекеры нефти, используемые для производства этилена, представляют собой трубчатые реакторы. Реакторы с неподвижным слоем, которые широко используются для газовых, твердых каталитических реакций, также могут рассматриваться как трубчатые реакторы [30]. На рисунке 3 показана схема трубчатого реактора.

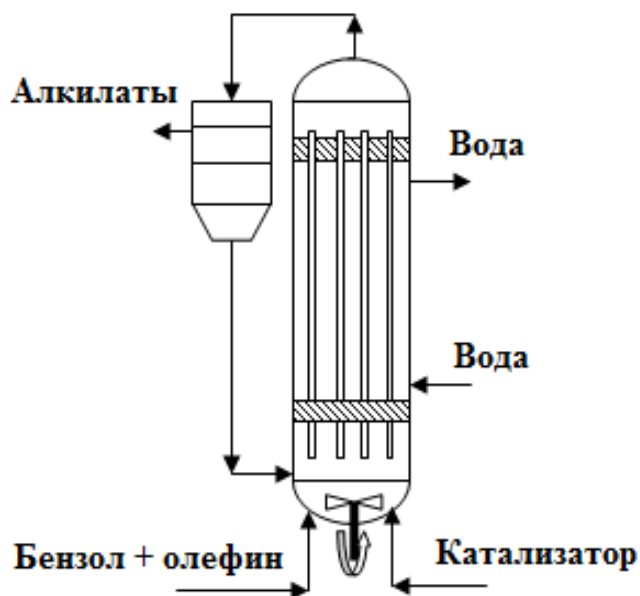


Рисунок 3 – Трубчатый реактор ($T=40-60^{\circ}\text{C}$)

Катализаторный комплекс вместе с бензолом, олефинами или его хлорпроизводными поступают в нижнюю часть реактора, смесь эмульгируется и, поднимаясь вверх по трубам, охлаждается водой,

проходящей в межтрубном пространстве. Слой углеводородов, отделенный в сепараторе от катализаторного комплекса, отводится [31].

- Каскад реакторов с мешалками

В случае использования единичного реактора идеального смешения высокая степень превращения не достигается, так как процесс протекает при низкой концентрации из-за мгновенного снижения концентрации исходных веществ до конечного значения, что оказывает влияние на скорость химической реакции. Поэтому применяют каскад реакторов идеального смешения непрерывного действия (К-РИС). В нем концентрация исходного реагента также снижается до конечного значения, но не сразу, а постепенно от секции к секции [32].

Каскад представляет собой несколько последовательно соединенных проточных реакторов (секций) идеального смешения (рисунок 4). Реакционная смесь последовательно проходит через все секции.

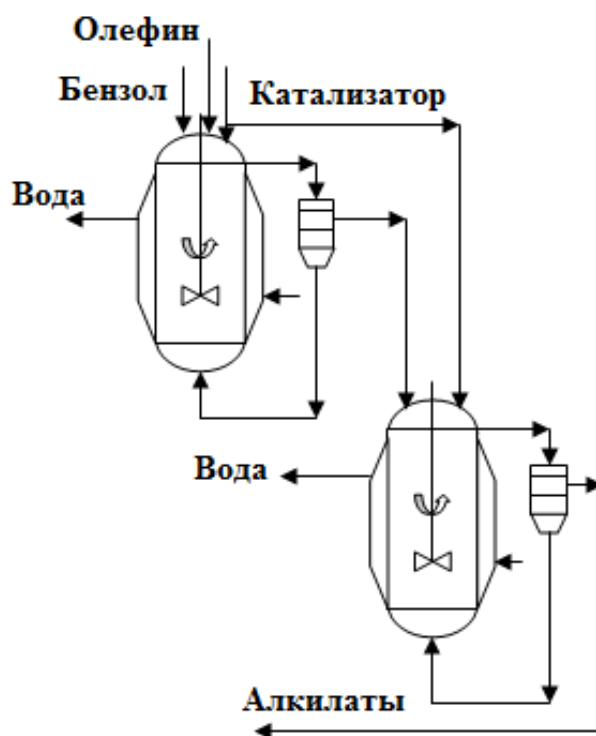


Рисунок 4 – Каскад реакторов ($T=40-60\text{ }^{\circ}\text{C}$)

- Реактор колонного типа

Колонные реакторы представляют собой вертикальные цилиндрические аппараты (рисунок 5), в которых могут быть размещены

тарелки, сита, насадки, змеевики для охлаждения и иные теплообменные устройства, распределительные устройства для организации потоков жидкостей и газов [33].

Жидкая реакционная масса, которая состоит из катализаторного комплекса на основе AlCl_3 (20-40%) и нерастворимой смеси ароматических углеводородов, заполняет колонну до бокового перелива. Бензол подается на дно колонны, где через жидкость барботируется олефиновая фракция, энергично перемешивая ее. Далее реакционная масса алкилирования поступает в сепаратор, в котором отделяется катализаторный комплекс, возвращаясь в нижнюю часть реактора, а алкилат направляется на дальнейшую переработку. Отвод тепла осуществляется за счет испарения бензола и нагревания реагирующих компонентов [34].

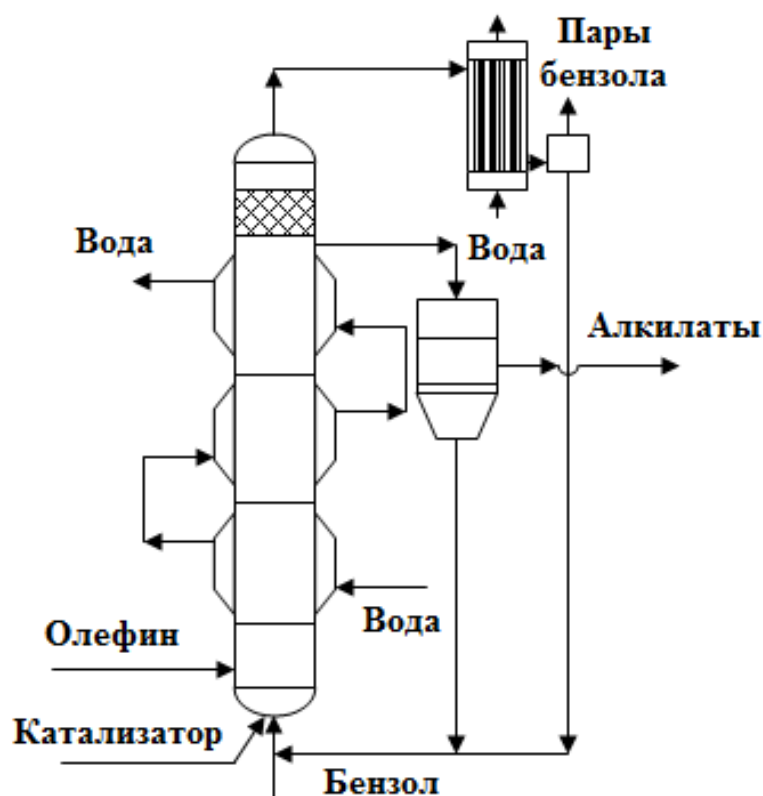


Рисунок 5 – Реактор колонного типа ($T=100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P=0,15-0,20\text{ МПа}$)

- Реакторы гетерогенного алкилирования

В патенте [35] был предложен гетерогенный реактор алкилирования, содержащий одну или несколько зон с псевдоожиженным слоем. Увеличение конверсии и селективности реализуется, когда алкилирующий реагент

поэтапно вводится в псевдооживленный слой в одном или нескольких местах. Последнее предпочтительнее для достижения высокой селективности. Алкилятор представлен на рисунке 6а, который состоит из корпуса 12, содержащий один псевдооживленный слой реакционной зоны 14. Эта реакционная зона 14 включает верхнюю часть 16, нижнюю часть 18 и промежуточную часть 20, которая проходит между верхней частью 16 и нижней частью 18. Реактор также снабжен циклоном 22.

Авторами [36] предлагается конструкция реакционного узла алкилирования с движущимся слоем катализатора. Реактор (Рисунок 6б) включает в себя: 10 – корпус, 12, 14 – реагенты, 40 – восходящий реактор, 42 – выход продукта, 48 – зона вывода катализатора, 60 – зона разделения, 64 – слой катализатора, 70 – катализатор на регенерацию, 72 – отработанный катализатор, 80 – зона регенерации, 82 – продукты реакции.

В патенте [37] предложен реактор гетерогенного алкилирования бензола с рециркуляцией полиалкилбензолов (рисунок 6 в), что позволяет уменьшить разность температур по всей зоне реакции и повысить селективность процесса. Реактор приведен на рисунке 6 в, где 10 – корпус, 15, 17 – слои катализатора, 22 – выходящий поток, 24 – возвратный бензол, 26 – продукты реакции, 52 – ПАБ на рециркуляцию.

В работах [38] было проведено сравнение реактора с неподвижным слоем (Рисунок 6г) и каталитического мембранного реактора (Рисунок 6д) для цеолитного катализатора типа β в интервале температур 200-300 °С и среднечасовой скоростью подачи сырья от 51 ч⁻¹. Селективность мембранного реактора при 200 °С составляла 42%, что ниже, чем селективность реактора с неподвижным слоем, однако значение конверсии бензола в мембранном реакторе в 4 раза выше.

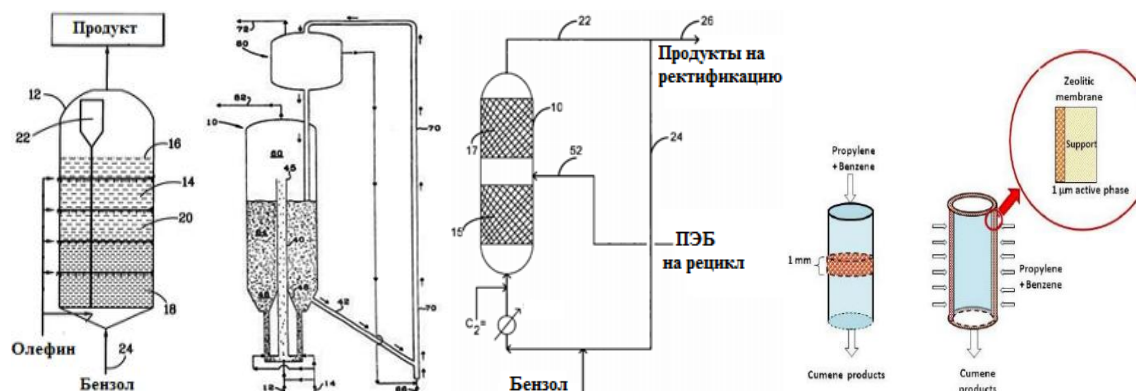


Рисунок 6 – Реакторы гетерогенного алкилирования [35-38]:

а – с псевдооживленным слоем катализатора, б – с движущимся слоем катализатора, в – с рециркуляцией полиалкилбензолов, г – реактор с неподвижным слоем, д – проточный мембранный реактор

На сегодняшний день, несмотря на предлагаемые иностранными компаниями различные варианты оформления реакторного узла процесса алкилирования на гетерогенных катализаторах, в промышленности Российской Федерации процессы алкилирования бензола олефинами проводятся на жидких кислотных катализаторах, что обуславливает использование реакторных узлов гомогенного процесса алкилирования.

1.3 Катализаторы процесса алкилирования и трансалкилирования

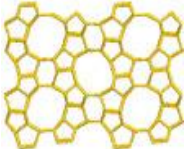

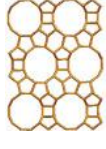
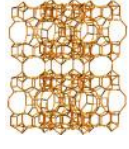
Алкилирование бензола этиленом изучалось с 1930-х годов, когда использовался катализатор Фриделя–Крафтса ($\text{AlCl}_3\text{-HCl}$) [23]. Процесс $\text{AlCl}_3\text{-HCl}$ вызывает коррозию, кроме того, эти катализаторы не активны при трансалкилировании и не могут быть регенерированы. Поэтому UOP и Mobil-Badger разработали катализаторы на основе цеолита в 1960-х и 1970-х годах [39, 40].

Несмотря на большие усилия, первое промышленное производство алкилирования на основе цеолитного катализатора было внедрено только в 1976 году. Этот процесс, разработанный Mobil-Badger, основывался на цеолите типа ZSM-5 в газовой фазе. Позднее были получены улучшения в жидкофазном алкилировании и на отдельном этапе трансалкилирования [41].

1.3.1 Газофазное алкилирование бензола

Впервые катализатор на основе среднепористого цеолита типа ZSM-5, который имеет структуру MFI, был внедрен компанией «Mobil-Badger» в 1980 году. В структуре имеются два типа десятичленных кольцевых (10-MR) каналов (таблица 2): одна прямая эллиптическая пористая система (0,53 нм × 0,56 нм) вдоль оси (010) и одна зигзагообразная круговая пористая система (0,51 нм × 0,55 нм) вдоль (100) оси [42]. ZSM-5 является термически и гидротермально стабильным. Благодаря своей уникальной пористой структуре и кислотным свойствам цеолит ZSM-5 широко используется в нефтехимических процессах, таких как каталитический крекинг, конверсия метанола в пропилен, конверсия метанола в бензин [43].

Таблица 2 – Типы цеолитных катализаторов

Цеолит	ZSM-5	Y	Beta	MCM-22
Структура				
Тип каркаса	MFI	FAU	BEA*	MWW
Кольцевой размер	10	12	12	10
Система каналов	Трехмерная	Трехмерная	Трехмерная	Двухмерная
Алкилирование	Парофазное	Жидкофазное	Жидкофазное	Жидкофазное

Процесс протекает при умеренном давлении (1,0-20,8 МПа) и высокой температуре (380-420 °С), что приводит к энергозатратам и строгим требованиям к аппарату. Более того, этот процесс имеет несколько недостатков. Например, образуется больше побочных продуктов, особенно толуола и ксилола, что снижает качество этилбензола, селективность по отношению к этилбензолу низка, а дезактивация катализатора настолько серьезна, что требует периодической регенерации.

За последние 20 лет Sinopres разработала несколько газофазных процессов этилбензола с использованием различных этилирующих агентов (таблица 3), включая чистый этилен, разбавленный этилен и этанол. Шанхайский научно-исследовательский институт нефтехимической

технологии, вспомогательный исследовательский центр Sinopec и Даляньский институт химической физики разработали катализаторы алкилирования, включающих соответственно цеолиты ZSM-5 и ZSM 5 / ZSM-11 (таблица 3) [44].

Таблица 3 – Процессы алкилирования бензола в паровой фазе

Процесс		Mobil-Badger (1980)	Mobil-Badger (1990)	Sinopec (1999)	Sinopec (2007)	Sinopec (2009)	DICP-Sinopec-CNPC (2003)
Алкилирование	Этилирующий агент	Чистый этилен	Чистый этилен	Чистый этилен	Этанол	Разбавленный этилен	Отходящий газ с кат. крекинга
	Катализатор	ZSM-5	ZSM-5	AB-96, AB-97, AB-05HS	AB-AS, DF-AS	SEB-08, SEB-12	DL-0802A/DL-0802B
Трансалкилирование	Катализатор	-	ZSM-5	AB-97-T	DF-AS-T	AEB-1H	DL-0801
	Фаза	-	Пар	Пар	Пар	Жидкость	Жидкость

1.3.2 Жидкофазное алкилирование бензола

В 1989 году процесс алкилирования в жидкой фазе бензола был введен компаниями Lummus, Unocal и UOP с использованием катализатора на основе широкопористого Y-цеолита [45]. Процесс Mobil-Raytheon EBMax и жидкие процессы Lummus, UOP Ebone в настоящее время в эксплуатации. Sinopec также разработал и коммерциализировал жидкофазный бензиловый этиленовый катализатор и жидкофазный этилбензольный процесс (таблица 4).

Таблица 4 – Процессы алкилирования бензола в жидкой фазе

Процесс		Lummus/Unocal/UOP (1989)	Mobil-Raytheon EBMax (1995)	Lummus/UOP EBOne (1996)	Sinopec (2000)
Алкилирование	Этилирующий агент	Чистый этилен	Чистый/разбавленный этилен	Чистый этилен	Чистый этилен
	Катализатор	Y	EM3300	EBZ-500, EBZ-800TL	AEB-2, AEB-6
Трансалкилирование	Катализатор	Y	EM3700	EBZ-100	AEB-1
	Фаза	Жидкость	Жидкость	Жидкость	Жидкость

- Цеолиты типа Y

Цеолит Y представляет собой молекулярное сито с трехмерной структурой пор 12-MR [46]. Основными структурными единицами цеолита Y являются клетки содалита, в которых размещены сферы диаметром 1,2 нм (таблица 2). Нанокристаллический цеолит Y имеет большие межкристаллические пустоты, большой объем пор, большое количество кислотных участков, расположенных на внешней поверхности, высокую активность и стабильность.

Жидкофазный процесс, катализируемый цеолитом Y, впервые был внедрен в 1990 году [47]. Алкилирование бензола происходило при гораздо более низкой температуре (240-270 °C), чем в газофазном процессе, (около 400 °C). Трансалкилирование проводили в жидкой фазе в отдельном реакторе с использованием катализатора на основе Y-цеолита. Хотя соотношение подачи бензол/этилен является высоким (около 7/1), процесс является конкурентоспособным, поскольку имеет преимущества, высокий контроль температуры и более длительный срок службы катализатора (около 1 года). Этот процесс был лицензирован для нескольких промышленных предприятий, и их общая производительность по этилбензолу составляет около 2,8 мил. т в год.

- Катализаторы типа β

β цеолит имеет трехмерную структуру пор 12-MR, состоящую из перпендикулярных прямых каналов (0,66 нм \times 0,67 нм), а междоузлия создают узкие спиральные каналы с эффективным диаметром пор 0,56 нм \times 0,56 нм (таблица 1) [48]. С момента своего открытия Wadlinger [47] в 1967 году широко использовалось использование β -цеолита для каталитических реакций, таких как алкилирование, гидроизомеризация алканов, ароматическое ацилирование и синтез метил-трет-бутилового эфира [49] из-за его легкого доступа к активным центрам.

β цеолит очень активен в алкилировании бензола этиленом и дает более высокую конверсию этилена и селективность этилбензола, чем цеолит Y [50-

52]. EBOne был разработан в 1996 году компанией Lummus с использованием EBZ-500 в качестве катализатора алкилирования и EBZ-100 в качестве катализатора трансалкилирования [51]. Активным компонентом EBZ-500 является модифицированный β -цеолит, который также активен в трансалкилировании EB. Цеолит Y использовался в качестве активного компонента EBZ-100. Коэффициент подачи бензол/этилен снижается до примерно 4/1, а срок службы катализатора продлевается до 2 лет.

RIPP в 1990 году производит новый высокоактивный катализатор алкилирования AEB-2 с высокой селективностью и стабильностью этилбензола [53,54]. Процесс осуществляют с молярными соотношениями бензол/этилен (3-6) /1 при температуре 200-250 °C и давлении 3,6 МПа. Срок службы катализатора составляет 6 лет. При работе с отношением подачи 5, конверсия этилена составляет почти 100%, селективность по этилбензолу составляет 86,5%, а общий выход этилбензола составляет 99,9%. AEB-2 также подходит для процессов трансалкилирования, при 213-221 °C конверсия ЭБ составляет около 80%, а селективность этилбензола составляет 100%. После внедрения AEB-2 был разработан катализатор алкилирования бензола нового поколения (AEB-6), с использованием гораздо меньшего β -цеолита в качестве активного компонента. Алкилирование можно использовать с низким отношением подачи бензола/этилена 3,5/1, селективность этилбензола составляет около 88%, а общий выход этилбензола составляет 99,7%. Использование AEB-6 в качестве катализатора значительно снижает потребление энергии [55]. Ряд катализаторов AEB в настоящее время используется на нескольких промышленных предприятиях.

- Катализаторы типа MWW

Цеолит MWW является общим термином для ряда цеолитов, образованных путем укладки основных слоев с помощью структуры MWW, такой как MCM-22, SSZ-25, PSH-3, ITQ-1, EMM-10, EMM-12, EMM-13, MCM-49, MCM-56, ITQ-2, ERB-1, UZM-8, MCM-36, SSZ-70 и IEZ-MWW [56]. Они различаются по количеству слоев, способу укладки или расстоянию между

соседними слоями. Цеолит MWW, известный как MCM-22, привлек особое внимание исследователей из-за его своеобразной структуры. Он состоит из двух независимых пористых систем, доступных через 10-МР окна, один из которых определяется двумерными синусоидальными каналами с поперечными сечениями эллиптического кольца размером $0,41 \text{ нм} \times 0,51 \text{ нм}$, а другой содержит 12-МР-надрезы размером $0,71 \text{ нм} \times 0,71 \text{ нм} \times 1,82 \text{ нм}$, ограниченными отверстиями 10-МР размером $0,45 \text{ нм} \times 0,55 \text{ нм}$ (таблица 1). Кроме того, на поверхности кристалла расположены карманные полуповерхности. Эти различные типы пористых систем играют разные роли в каталитических реакциях [57].

Цеолит MCM-22 показывает сравнимую активность с цеолитом Y в жидкофазном алкилировании, но он менее активен, чем β цеолит. Преимущество цеолита MCM-22 заключается в том, что селективность этилбензола выше, чем у Y и β цеолитов; поэтому при алкилировании бензола этиленом получают меньшее количество ЭБ при использовании MCM-22 в качестве катализатора [56]. На основе экспериментов в 1995 году кампанией Mobil-Raytheon был разработан катализатор алкилирования на основе MCM-22-цеолита и процесс этилбензола (EBMax). Коэффициент подачи бензол/этилен снижается до (3-4)/1, что, в свою очередь, снижает потребление энергии. Катализатор довольно стабилен, а срок службы составляет более 3 лет. Первоначально трансалкилирование ЭБ в процессе EBMax проводили в паровой фазе с использованием катализатора на основе ZSM-5-цеолита. Процесс трансалкилирования был улучшен за счет использования нового цеолитного катализатора, обозначенного как Trans-4, который также используется в жидкой фазе [58].

Процесс EBOne был улучшен кампаниями Lummus и UOP, используя новый катализатор с торговым наименованием UOP EBZ-800TL. Активным компонентом является UZM-8 [57], новый цеолит MWW, синтезированный UOP в 2004 году с использованием гидроксида диэтилдима-тиламмония в качестве органического шаблона [44]. UZM-8 формируется путем укладки

структурных слоев MWW, но укладка соседних слоев плохо организована. Он похож на MCM-56, еще один цеолит MWW. UZM-8 эффективен при жидкофазном алкилировании бензола и дает лучшие результаты выхода продукта [59].

1.3.3 Дезактивация катализаторов

Катализатор должен не только иметь высокую активность и селективность для конкретного процесса, он также должен поддерживать этот процесс в течение долгого времени (предпочтительно в течение многих лет, как в случае процесса аммиака). Но на самом деле достичь этих двух целей непросто. Хотя катализатор каталитического крекинга показывает высокую начальную активность, но продолжительность их работы мала, из-за быстрой потери активности, то есть дезактивации. Следовательно, каждый катализатор имеет конечный срок службы, который может составлять секунды, дни или годы. Фактически, каталитические реакции и реакции дезактивации протекают параллельно. Одной из важнейших целей любой разработки катализаторов является поиск такого катализатора, который будет активен в течение длительного времени, без необходимости частой регенерации [60]. Но есть возможность регенерировать и повторно использовать дезактивированный катализатор, но с экономической точки зрения это нецелесообразно, поскольку непрерывный процесс необходимо остановить для регенерации катализатора, что влияет на производительность. Хорошая диагностика процесса дезактивации помогает продлить срок службы катализатора.

Существуют разные причины дезактивации катализатора, которые можно в целом классифицировать как:

1. Загрязнение, коксование и осаждение углерода
2. Спекание катализатора
3. Отравление активных центров
4. Потеря активности катализатора из-за испарения
5. Износ и механическая неисправность

Процессы 1 и 5 являются механическими по своей природе, 2 и 3 являются химическими, а 4 процесс обусловлен тепловым эффектом.

Таблица 5 – Срок службы и причины дезактивации промышленных катализаторов [61]

Катализатор	Реакция	Условия эксплуатации	Срок службы (в годах)	Причины дезактивации
Сплав оксида железа с промоторами	$N_2 + H_2 \leftrightarrow NH_3$	450-470 °C; 20–30 МПа	10-15	Спекание металла
V + K ₂ SO ₄ на SiO ₂	$2SO_2 + O_2 \rightarrow 2SO_3$	420-600 °C; 0.1 МПа	5-10	Образование неактивных соединений
Pt-Rh металлическая сетка	$NH_3 + 5 O_2 \rightarrow 2NO + 3H_2O$	800-900 °C; 0,1–1 МПа	0,1-0,5	Потеря текстуры поверхности
Ni	$CO + H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O$	250-350 °C; ~ 3 МПа	5-10	Отравление серой, мышьяком
Cu + Zn на Al ₂ O ₃	$CO + 2H_2 \leftrightarrow CH_3OH + H_2O$	225-300 °C; 5-10 МПа	2-5	Спекание, отравление S, Cl и карбонилем
Сульфиды Co-Mo	Обессеревание нефти	250-400 °C; 2-5 МПа	1-10	Коксование, осаждение металлов, блокирование пор
Ni на α-Al ₂ O ₃	$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$	700-850 °C; 2-3 МПа	1-3	Спекание, осаждение углерода, отравление серой
Fe ₃ O ₄ на Cr ₂ O ₃	$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	350-450 °C; 2-3 МПа	1-3	Медленное спекание
Cu + Zn на Al ₂ O ₃	$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	180-250 °C; 1-3 МПа	1-3	Отравление серой и спекание Cu
Сплав Pt с промоторами на Al ₂ O ₃	Риформинг	480-520 °C; 0.5-2 МПа	< 0.1-1	Коксование, отравление серой, спекание металлов
Цеолиты; SiO ₂ / Al ₂ O ₃ ,	Каталитический крекинга тяжелых фракций в более легкие	500-560 °C; ~0.1-0.2 МПа	~10 ⁻⁸	Быстрое коксование, осаждение металлов и N-соединений
Ag на α-Al ₂ O ₃ с щелочью	$2C_2H_4 + O_2 \rightarrow 2C_2H_4O$	200-270 °C; 1-2 МПа	1-3	Отравление серой и Cl; медленное спекание

- Предотвращение дезактивации катализатора

Любая цель разработки катализатора заключается в том, чтобы максимально продлить период высокой активности без какой-либо регенерации. Это будет возможно, только если причины деактивации могут

быть диагностированы. Некоторые типичные причины дезактивации и решения для дезактивации приведены в таблице 6.

Таблица 6 – Способы предотвращения дезактивации катализатора [61]

Процесс дезактивации	Причина дезактивации	Способы предотвращения
Отравление катализатора	Блокирование активных центров путем сильной адсорбции примесей	Очистка сырья; изменить режим массопереноса для минимизации потери активности; изменить условия протекания реакций
Загрязнение коксом или углеродом	Свободнорадикальные реакции в газовой фазе	Предотвратить образования свободных радикалов, минимизация свободного пространства; снижение температуры процесса; использование свободнорадикальных ловушек с газификаторами (H ₂ , H ₂ O)
	Реакции свободных радикалов на стенках реактора	Покрыть реактор инертным материалом
	Формирование и рост на металлических поверхностях	Избегать предшественников кокса (алкенов, ароматических соединений); пассивирование металлической поверхности серой; контролировать дисперсию
	Образование и рост оксидов металлов, сульфидов	Снизить кислотность оксида или сульфида; избегать предшественников кокса в сырье; работать при более низкой температуре
	Образование газофазного кокса, вермикулярных углей и жидкого или твердого кокса в больших количествах	Снизить образования свободных радикалов или предшественников кокса; использование газификаторов; применение каталитических добавок, которые снижают растворимость углерода в металле; использование носителей с большими порами
Спекание катализатора	Деформация металла	Уменьшить температуру реакции; использовать термостабилизаторы; избегать воды и других веществ, способствующих миграции металлов
	Кристаллизация или разрушение структуры	Уменьшить температуру реакции; избегать воды и других веществ, таких как Cl ₂ .

Отравление является основной причиной дезактивации нанесенных металлических катализаторов. Образование углерода или коксование является серьезной проблемой для большинства высокотемпературных каталитических

процессов. Хотя невозможно полностью избежать коксования, его можно свести к минимуму за счет уменьшения предшественников кокса, таких как присутствие олефинов в потоке реагентов и высококипящих ароматических углеводородов. Сообщается также, что осаждение кокса уменьшается с помощью биметаллических катализаторов или металлических промоторов [62].

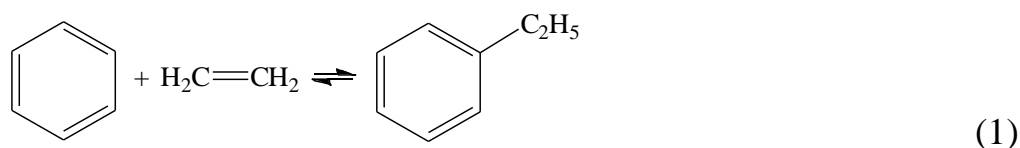
2 Объект и методы исследования

Объектом исследования в данной работе является процесс алкилирования бензола этиленом на цеолитном катализаторе. На примере предприятия ЗАО «Сибур-Химпром».

Для проведения данного исследования был выбран метод математического моделирования, который учитывает большое количество управляющих параметров и позволяет оптимизировать работу всей системы в целом через повышение эффективности каждого из сопряженных процессов всех стадий производства.

2.1 Химизм процесса алкилирования бензола этиленом

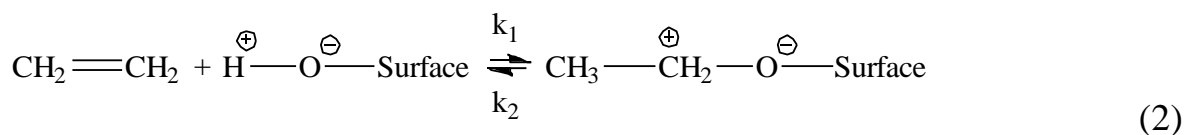
Алкилирование бензола этиленом в общем виде описывается уравнением:



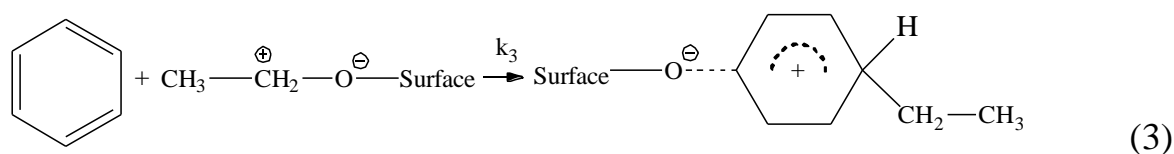
Данный процесс проводят при температуре $T = 523 \text{ K}$ и давлении $P = 3,7 \text{ МПа}$. Сам процесс является экзотермичным.

Алкилирование бензола этиленом протекает по механизму Фриделя-Крафтса на цеолитном катализаторе [63].

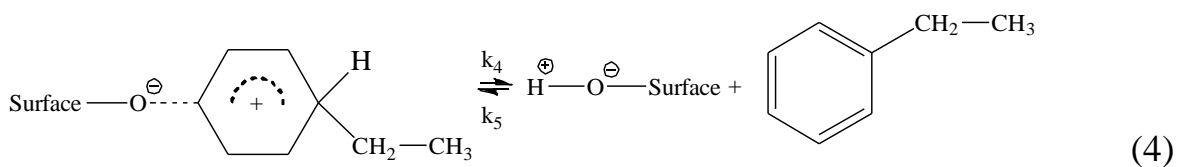
На первой стадии образуется карбокатион при хемосорбции этилена на поверхности катализатора.



На второй стадии идет взаимодействие бензольного кольца с сорбированным карбокатионом с образованием σ - и π -комплекса. Эта стадия является лимитирующей.



На третьей стадии этилбензол десорбируется.



При дальнейшем алкилировании образуются диэтилбензолы, в основном о- и п-изомеры, м-изомеры образуются за счет перегруппировки внутри молекул. Если продолжать алкилирование, то будут образовываться полиалкилбензолы.

Помимо основной реакции параллельно протекают побочные реакции. К ним относятся реакции олигомеризации, каталитического крекинга алкенов, циклизации алкенов, крекинга циклопарафинов, сопряженного гидрирования, образования ДФЭ, конденсации. В результате протекания выше перечисленных реакций в системе образуются следующие продукты: алкены, нафтенy, полиалкилбензолы и тяжелая ароматика [64].

Рассмотрим влияние продуктов побочных реакций на целевой процесс. Этилен олигомеризуется, увеличивая углеродный скелет в основном до C₄ и C₆. Образовавшиеся алкены подвергаются крекингу и изомеризации, образуют разветвленные и линейные структуры. Линейные алкены с длинной углеродной цепочкой склонны к образованию нафтенy, которые в процессе крекинга образуют алкены. Полученные алкены вступают в реакции алкилирования с бензолом и другими ароматическими углеводородами, находящимися в системе, с образованием тяжелой ароматики. Накопление тяжелой ароматики ведет к снижению выхода целевого продукта - этилбензола.

Процесс алкилирования бензола может подвергаться полиалкилированию с получением полиалкилбензолов. После разделения продуктов полиалкилбензолы подвергаются трансалкилированию до достижения равновесия. Конечный состав продуктов зависит от молярного соотношения этилен/бензол [5].

2.2 Описание технологической схемы процесса алкилирования бензола

Блок алкилирования состоит из трех реакторов Р-1, Р-2, Р-3 (рисунок 7). Блок алкилирования состоит из систем алкилирования (Р-1, Р-3) и трансалкилирования (Р-2).

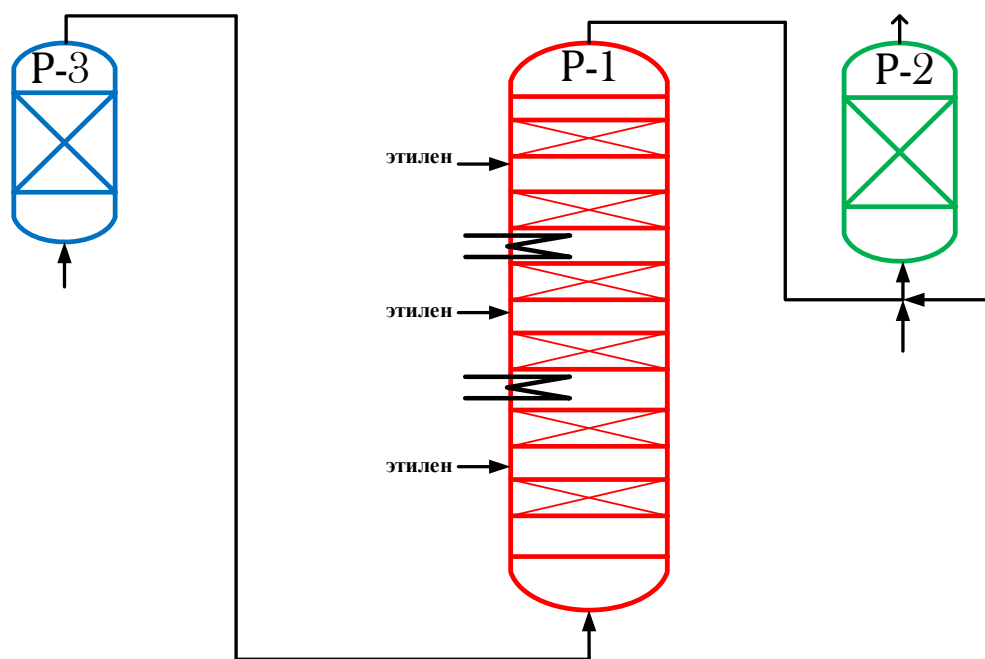


Рисунок 7 – Схема блока алкилирования в процессе алкилирования бензола этиленом: Р-1, Р-3 – реакторы алкилирования, Р-2 – реактор трансалкилирования

В системе алкилирования бензол реагирует с этиленом на цеолитном катализаторе с образованием этилбензола. В рассматриваемой технологии ЕВМах применяется жидкофазное алкилирование с использованием катализатора МСМ-22, который содержится в гранулированном виде в неподвижных слоях катализатора. Первый слой находится в Р-3, еще 6 слоев – в реакторе Р-1. Газосырьевая смесь последовательно проходит через Р-3 и Р-1.

Так как при работе установки значительное снижение каталитической активности наблюдается лишь на первом слое, то он вынесен в отдельный реактор Р-3 для того, чтобы выполнять замену катализатора, не останавливая Р-1 и не снижая выход этилбензола. Слой катализатора, находящийся в Р-3,

защищает остальные шесть слоев от отравления следами азотистых соединений, не удаленными в системе очистки бензола. За счет использования двух реакторов вместо одного продлевается время жизни катализатора до 5-10 лет.

Бензол подается в систему алкилирования из насосной бензола через системы извлечения легких фракций, очистки бензола и его извлечения. Часть бензола подается насосами через подогреватель в Р-3, а другая часть подается в Р-2 (система трансалкилирования). Расход бензола в системе регулируется для поддержания необходимого соотношения бензол/этилен.

Бензол подогревается в теплообменнике потоком из второго слоя Р-1 и смешивается с этиленом в смесителе.

После Р-3 газопродуктовая смесь смешивается в статическом смесителе со свежим этиленом. Далее смесь последовательно проходит через первый и второй слой Р-1, между которыми вводится поток свежего этилена.

Часть газопродуктовой смеси после второго слоя подается в подогреватель, а другая часть в промежуточный холодильник, где охлаждается котловой водой, после чего смешивается с этиленом в статическом смесителе.

Газопродуктовая смесь подается в третий слой. Между третьим и четвертым слоями подается свежий этилен. После четвертого слоя газопродуктовая смесь подается в промежуточный холодильник, где охлаждается котловой водой, после чего смешивается с этиленом в статическом смесителе.

Газопродуктовая смесь подается в пятый слой. Между пятым и шестым слоями подается свежий этилен.

В каждом слое фиксируют изменение температуры.

Газопродуктовая смесь с верха реактора Р-1 охлаждается в подогревателе сырья трансалкилирования.

В системе трансалкилирования полиэтилбензол, образующейся побочный продукт при дальнейшем алкилировании этилбензола, взаимодействует с бензолом, и в Р-2 образуется дополнительное количество этилбензола. Процесс трансалкилирования является экзотермичным и

протекает в жидкой фазе. Реактор Р-2 содержит один слой катализатора трансалкилирования, который в отличие от катализатора алкилирования гораздо медленнее теряет свою активность в процессе поглощения тяжелых соединений. Система трансалкилирования устроена таким образом, что при повышении температуры процесса происходит увеличение скорости превращения полиэтилбензола за счет незначительного снижения активности катализатора.

Как уже было сказано выше, бензол подается насосами через системы очистки бензола, извлечения легких фракций, очистки бензола и его извлечения. Часть бензола подается в систему трансалкилирования, а другая часть бензола подается в систему алкилирования. Расход полиэтилбензола, подаваемого в систему трансалкилирования, регулируют для поддержания необходимого соотношения бензол/полиэтилбензол.

Бензол смешивается с полиэтилбензолом и через подогреватель поступает в низ реактора трансалкилирования Р-2, где происходит превращение полиэтилбензола в этилбензол [65].

2.3 Описание реактора алкилирования бензола этиленом

Для проведения процесса алкилирования используются реактор защитного слоя Р-3 и основной реактор Р-1. Последний представляет собой полочный реактор со стационарным слоем катализатора. В реакторе располагается 6 полок. В таких реакторах слой катализатора делится по высоте на отдельные зоны. Реакционная смесь проходит последовательно через все зоны. Между ними осуществляется охлаждение газопродуктовой смеси в выносных теплообменниках и ее смешение с этиленом в стационарных смесителях.

Деление слоя катализатора по высоте позволяет осуществлять промежуточный отвод тепла по высоте аппарата, подводить дополнительное количество свежего реагента. Все это усложняет конструкцию аппарата, но с другой стороны позволяет проводить процесс при заданной температуре, которая регулируется охлаждением реакционной смеси между полками. Так

как объем катализатора на полках одинаков, то максимальное изменение температуры наблюдается на первой полке [66].

2.4 Математическая модель

Математическое моделирование является удобным инструментом оптимизации работы промышленных установок. Такие задачи позволяют решить лишь математические модели, разработанные с учетом термодинамических и кинетических закономерностей реакторных процессов, так как именно они остаются чувствительными к изменению состава сырья и эксплуатационных свойств катализаторов.

Для процесса алкилирования бензола этиленом в статье [23] предлагается следующая математическая модель:

$$0 = \frac{d(Lx_i)}{dz} - (aA_c)n_i^L - A_c \sum_{k=1}^{NR} v_{ik} r_k \quad (i = 1, \dots, NC - 1) \quad (1)$$

$$0 = - \frac{d(Lx_i)}{dz} + (aA_c)n_i^V \quad (i = 1, \dots, NC - 1) \quad (2)$$

где a – поверхность раздела пар-жидкость;

A_c – поперечное сечение колонны;

L – мольный расход жидкости;

V – мольный расход пара;

n – молярный поток;

NR – номер реакции;

r – коэффициент скорости реакции;

x – мольный состав жидкости;

z – высота;

v – стехиометрический коэффициент.

В источнике [67] в качестве математической модели приводится закономерность:

$$\nabla \cdot (\rho u w_i) = \nabla \cdot (\rho D_i \nabla w_i) \quad (3)$$

где ρ – плотность;

u – скорость;

w – массовая доля;

D – коэффициент молекулярной диффузии.

В свою очередь [11] предлагает уравнение для определения коэффициента диффузии:

$$D = 7.4 \cdot 10^{-8} \frac{T(xM_B)^{0.5}}{\mu_B V_P^{0.6}} \quad (4)$$

где D – коэффициент молекулярной диффузии

T – температура;

x – коэффициент ассоциации;

M – молярная масса ;

μ – вязкость;

V – молярный объем.

Для расчета адсорбции на катализаторе МСМ-22 в статье [58] предлагается выражение:

$$\theta_i^0(P) = \frac{\theta_{i,A,sat} b_{i,A} P}{1 + b_{i,A} P} + \frac{\theta_{i,B,sat} b_{i,B} P}{1 + b_{i,B} P} + \frac{\theta_{i,C,sat} b_{i,C} P}{1 + b_{i,C} P} \quad (5)$$

где θ – доля занятой поверхности;

P – давление;

c – концентрация;

b – коэффициент аффинности.

Математический баланс процесса алкилирования можно записать следующим образом [67]:

- Бензол

$$F_1 - v_B \xi_{V1} V + v_{EB} \xi_{V-1} V = F_3 x_B + \frac{d[V_{XB}]}{dt} \quad (6)$$

- Этилен

$$F_2 - v_E \xi_{V1} V + v_{EB} \xi_{V-1} V - v_E \xi_{V2} V + v_{DEB} \xi_{V-2} V - v_E \xi_{V3} V + v_{TEB} \xi_{V-3} V = F_3 x_E + \frac{d[V_{XE}]}{dt} \quad (7)$$

- Этилбензол

$$v_E \xi_{V1} V - v_{EB} \xi_{V-1} V - v_E \xi_{V2} V + v_{DEB} \xi_{V-2} V = F_3 x_B + \frac{d[V_{XEB}]}{dt} \quad (8)$$

- Диэтилбензол

$$v_E \xi_{V2} V - v_{DEB} \xi_{V-2} V - v_E \xi_{V3} V + v_{TEB} \xi_{V-3} V = F_3 x_{DEB} + \frac{d[V_{XDEB}]}{dt} \quad (9)$$

- Триэтилбензол

$$v_E \xi_{V3} V - v_{TEB} \xi_{V-3} V = F_3 x_{TEB} + \frac{d[V_{XTEB}]}{dt} \quad (10)$$

где F_1 – скорость потока бензола;

F_2 – скорость потока этилена;

F_3 – скорость потока реакторной смеси;

v_i – стехиометрический коэффициент;

V – объем реактора;

x_i – состав жидкой фазы;

В источнике [70] математическая модель имеет вид:

$$\frac{dM_i}{dt} = V_{j+1} + L_{j-1} + F_j - (1 + r_j^V) V_j - (1 + r_j^L) L_j + \sum_{k=1}^r \sum_{i=1}^c v_{i,k} R_{k,j} \varepsilon_j \quad (11)$$

где M – остановка в стадии;

t – время;

V – скорость парового потока;

L – скорость потока жидкости;

F – скорость потока сырья;

r – соотношение скоростей бокового потока и основного потока;

R – универсальная газовая постоянная;

v – стехиометрический коэффициент;

ε – вес катализатора;

i, c, k – номер компонента;

j – номер стадии.

2.5 Квантовая химия

В настоящее время для реализации методов квантовой химии и молекулярной динамики существует большой выбор программных продуктов, среди которых можно выделить программный пакет GAUSSIAN, использующий современную теорию электронного строения молекул.

Методы квантовой химии позволяют прогнозировать различные свойства молекул и особенности реакций, например, энергию и структуру молекулы, энергии связи и энергетические характеристики реакций, энергию и структуру переходных состояний, молекулярные орбитали, термохимические свойства, механизмы реакций и многое другое.

Расчет структуры молекул и их химическую активность осуществляются посредством компьютерных вычислений, заключающихся в расчете энергии отдельной молекулярной структуры, свойств, относящихся к энергии и выполнения оптимизации геометрии. Методы расчета бывают эмпирические, полуэмпирические и неэмпирические [68].

- Неэмпирические методы

Неэмпирические методы используют для сравнения с экспериментом, для расчета свойств молекул, которые трудно определить экспериментально, для развития полуэмпирических методов, для расчета гипотетических соединений [71].

Неэмпирические методы, оставаясь наиболее точными и последовательными расчетными методами квантовой химии, тем не менее обладают принципиальными недостатками, затрудняющими их широкое применение: большая трудоемкость расчетов, связанная с тем, что время расчета растет как n^4 (где n – число базисных атомных орбиталей), требует применения суперкомпьютеров уже для молекул с $n \sim 200\text{--}250$, что соответствует числу атомов $N=10\text{--}20$ при использовании расширенного базиса; до сих пор не решена проблема полного учета корреляционной энергии E_{corr} , величина которой в некоторых случаях сопоставима с энергией достаточно прочной ковалентной связи, хотя и мала по сравнению с полной энергией молекулы (E_{tot}) [69].

- Полуэмпирические методы

Основные законы физики полностью известны, трудность состоит лишь в том, что точное решение этих законов приводит к слишком сложным

расчетам. Полуэмпирические методы объясняют многие главные закономерности без привлечения сложных расчетов [70].

При использовании данных методов задают структуру молекулы в виде координат ядер, затем прибегают к приближению и выбирают аналитические функции, которыми будут аппроксимироваться атомные орбитали.

Обычно полуэмпирические методы используют для расчетов органических веществ.

Отличие полуэмпирических методов от неэмпирических заключается в том, что вводятся приближения, при помощи которых сокращается общее количество двухэлектронных интегралов; некоторые интегралы не рассчитывают, а оценивают, опираясь на экспериментальные данные [71,72].

К преимуществам полуэмпирических методов можно отнести увеличение скорости расчета на несколько порядков.

Полуэмпирические методы имеют ряд недостатков: 1) как правило, точность расчета полуэмпирическими методами ниже, чем неэмпирическими методами; 2) круг объектов, а также набор их физических характеристик, которые могут быть изучены данным полуэмпирическим методом с удовлетворительной точностью, ограничен особенностями использованной в этом методе схемы параметризации; 3) «нефизичность» многих приближений полуэмпирических методов является причиной того, что в рамках этих методов затруднительно, а часто и невозможно предсказать и объяснить существование аномалий в свойствах, а также появление новых свойств, не характерных для соединений рассматриваемого ряда [73].

- Эмпирические методы

Эмпирические методы или молекулярная механика представляет собой совокупность методов априорного определения геометрического строения и энергии молекул на основе модели, в которой электроны системы явно не рассматриваются [74]. К самым распространенным компьютерным программам для расчетов квантово-химическими методами относят

GAUSSIAN, MOLPRO, TURBOMOLE, GAMESS, CADPAC, HUPERCHEM, CHEMOFFICE [75].

Рассмотрим несколько примеров квантово-химических расчетов с помощью компьютерных программ.

В статье [76] в программе GAUSSIAN 98, используя метод PM3, были рассчитаны скорость детонации, давление, электрическая чувствительность для 10 нитросоединений (таблица 7).

Таблица 7 – Результаты квантово-химических расчетов [76]

№	Вещество	Скорость детонации, D , км·с ⁻¹	Давление, P , ГПа	Электрическая чувствительность, E , Дж
1	1,3-динитробензол	6,68	18,69	3,15
2	1,4-динитробензол	6,72	18,96	18,38
3	1,3,5-нитробензол	7,68	26,03	6,31
4	1-метил-2,4,6-тринитробензол	7,37	23,46	6,85
5	1,3-диметил-2,4,6-тринитробензол	7,05	21,24	11,10
6	1,3,5-диметил-2,4,6-тринитробензол	6,63	18,11	8,928
7	1-гидрокси-2,4,6-тринитробензол	7,85	27,72	8,98
8	1,3-дигидрокси-2,4,6-тринитробензол	7,46	23,94	12,30
9	1-метокси-2,4,6-тринитробензол	7,52	24,69	28,59
10	1-метил-3-гидрокси-2,4,6-тринитробензол	7,48	24,59	5,21

В статье [77] для расчета энергии взаимодействия комплексов с протеиновыми лигандами используют программу MOLPRO (таблица 8).

Таблица 8 – Результаты квантово-химических расчетов энергии взаимодействия [77]

Уровень	PMISP/MM (MP2)			
Базис	6-31G		Aug-cc-pVTZ	
Комплекс	Модель	Полный комплекс	Модель	Полный комплекс
	BTN-1			
E^{ele}	-356	-1119.7	-369.8	-1125.6
E^{ind}	-145.1	-190.4	-222.5	-285.5
E^{ac}	84.2	49.5	26.3	-8.4
E_{tot}	-416.9	-1260.6	-566.0	-1419.4
	BTN-7			
E^{ele}	-107.5	-107.1	-113.3	-114.8
E^{ind}	-31.7	-34.4	-49.1	-54.4
E^{ac}	4.4	-9.7	-18.7	-32.9
E_{tot}	-134.8	-151.3	-181.1	-202.1

В данной таблице приведены результаты расчетов для полных комплексов с протеиновыми лигандами и для моделей лигандных комплексов для BTN-1 и BTN-7 на уровне PMISP/MM (MP2) на двух базисах 6-31G и aug-cc-pVTZ.

3. Практическая часть

Моделирование процесса алкилирования и трансалкилирования с учетом дезактивации цеолитного катализатора включает в себя термодинамический анализ, разработку математической модели, рассмотрение влияния различных технологических режимов и выдачу рекомендаций для повышения эффективности процесса.

3.1 Обоснование структуры кокса

Предварительно необходимо определить структуру кокса, образовавшегося на катализаторе.

В качестве механизма коксообразования зачастую принимается последовательность реакций, заключающаяся в последовательном дегидрировании и полимеризации циклических и ароматических соединений [78].

Основной характеристикой полученного кокса является его молекулярный вес, который определяется его степенью ароматичности и отношением H / C .

Имеются данные о структуре образовавшегося кокса при температуре, близкой к температуре в процессе алкилирования - 575 К [2]. Состав кокса в среднем составляет 95 мас.%. углерод и 5 мас.%. водород. Коронен - полиароматическое соединение, образование которого термодинамически возможно при алкилировании, содержит 96 мас.%. углерод и 4 мас.%. водород [79].

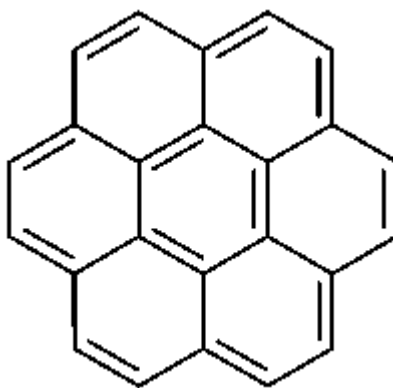


Рисунок 8 – Структура коронена

Поскольку точная структура кокса может быть определена только путем анализа стадий его выгорания, чтобы упростить в этом случае концепцию механизма образования кокса, мы можем ограничиться предположением о структуре кокса, близкой к структуре короненов.

3.2 Термодинамический анализ процессов алкилирования и трансалкилирования

С учетом экспериментальных данных и литературных источников было предположено, что в процессе алкилирования бензола этиленом идут реакции алкилирования, трансалкилирования, каталитического крекинга алкенов, циклизации алкенов, крекинга циклопарафинов, сопряженного гидрирования, образования ДФЭ, конденсации, олигомеризации (приложение В).

Для оценки вероятности протекания реакций был проведен термодинамический анализ с использованием методов квантовой химии при $T = 523 \text{ K}$ и $P = 3,7 \text{ МПа}$. Расчеты были проведены с использованием метода теории функционала плотности на уровне B3LYP. Этот метод был выбран из-за своей точности по сравнению с эмпирическими методами. Уровень B3LYP является наивысшим среди уровней DFT, используемый программой Gaussian, а базисный набор должен быть выбран таким образом, чтобы сохранить управляемость расчетов, но при этом не снизить точность описания физической ситуации. Результаты, полученные в ходе данного анализа представлены в таблице 9.

Таблица 9 – Результаты термодинамического анализа реакций в процессе алкилирования бензола этиленом (при $T=523 \text{ K}$, $P=3,7 \text{ МПа}$)

Группа реакций	Реакция	ΔG , кДж/моль	ΔH , кДж/моль
Алкилирование	$C_6H_6 + C_2H_4 = C_8H_{10}$		
	$C_6H_6 + C_4H_8 = C_{10}H_{14}$		
	$C_6H_6 + C_6H_{12} = C_{12}H_{18}$		
	$C_6H_6 + C_3H_6 = C_9H_{12}$		
	$C_7H_8 + C_2H_4 = o\text{-}C_9H_{12}$		
	$C_7H_8 + C_2H_4 = m\text{-}C_9H_{12}$		

Продолжение таблицы 9

Группа реакций	Реакция	ΔG , кДж/моль	ΔH , кДж/моль
	$C_7H_8 + C_2H_4 = \text{п-}C_9H_{12}$		
	$C_7H_8 + C_6H_{12} = \text{o-}C_{13}H_{20}$		
	$C_7H_8 + C_6H_{12} = \text{м-}C_{13}H_{20}$		
	$C_7H_8 + C_6H_{12} = \text{п-}C_{13}H_{20}$		
	$C_8H_{10} + C_2H_4 = \text{o-}C_{10}H_{14}$		
	$C_8H_{10} + C_2H_4 = \text{м-}C_{10}H_{14}$		
	$C_8H_{10} + C_2H_4 = \text{п-}C_{10}H_{14}$		
	$C_8H_{10} + C_6H_{12} = \text{o-}C_{18}H_{22}$		
	$C_8H_{10} + C_6H_{12} = \text{м-}C_{18}H_{22}$		
	$C_8H_{10} + C_6H_{12} = \text{п-}C_{18}H_{22}$		
	$\text{п-}C_{10}H_{14} + C_2H_4 =$ $1,2,4-C_{12}H_{18}$		
	$\text{o-}C_{10}H_{14} + C_2H_4 =$ $1,2,3-C_{12}H_{18}$		
	$\text{o-}C_{10}H_{14} + C_2H_4 =$ $1,2,4-C_{12}H_{18}$		
	$\text{o-}C_{10}H_{14} + C_2H_4 =$ $1,2,5-C_{12}H_{18}$		
	$\text{м-}C_{10}H_{14} + C_2H_4 =$ $1,3,4-C_{12}H_{18}$		
	$\text{м-}C_{10}H_{14} + C_2H_4 =$ $1,3,5-C_{12}H_{18}$		
	$\text{п-}C_{10}H_{14} + C_6H_{12} =$ $1,2,4-C_{16}H_{26}$		
	$\text{o-}C_{10}H_{14} + C_6H_{12} =$ $1,2,3-C_{16}H_{26}$		
	$\text{o-}C_{10}H_{14} + C_6H_{12} =$ $1,2,4-C_{16}H_{26}$		
	$\text{o-}C_{10}H_{14} + C_6H_{12} =$ $1,2,5-C_{16}H_{26}$		
	$\text{м-}C_{10}H_{14} + C_6H_{12} =$ $1,3,4-C_{16}H_{26}$		
	$\text{м-}C_{10}H_{14} + C_6H_{12} =$ $1,3,5-C_{16}H_{26}$		
	$\text{п-}C_{10}H_{14} + C_6H_6 = 2 C_8H_{10}$		
	$\text{o-}C_{10}H_{14} + C_6H_6 = 2 C_8H_{10}$		
	$\text{м-}C_{10}H_{14} + C_6H_6 = 2 C_8H_{10}$		
	$C_6H_{12} = C_2H_4 + C_4H_8$		
	$2 C_6H_{12} = C_7H_{14} + C_5H_{10}$		
	$C_6H_{12} + C_4H_8 = C_3H_6 + C_7H_{14}$		

Продолжение таблицы 9

Группа реакций	Реакция	ΔG , кДж/моль	ΔH , кДж/моль
Циклизация алкенов	$C_6H_{12} = C_6H_{12}$ (ЦГ)		
	$i-C_6H_{12} = C_6H_{12}$ (МЦП)		
	$C_7H_{14} = C_7H_{14}$ (МЦГ)		
	$i-C_7H_{14} = C_7H_{14}$ (ДМЦП)		
Крекинг циклопарафинов	C_6H_{12} (МЦП) = $C_4H_8 + C_2H_4$		
	C_6H_{12} (ЦГ) = $2 C_3H_6$		
	C_6H_{12} (ЦГ) = $C_4H_8 + C_2H_4$		
	C_7H_{14} (МЦГ) = $C_5H_{10} + C_2H_4$		
Сопряженное гидрирование	C_6H_{12} (ЦГ) + $C_4H_8 = C_6H_{10} + C_4H_{10}$		
	$C_{12}H_{18} + C_4H_8 = C_{12}H_{16} + C_4H_{10}$		
	C_6H_{10} (ЦГ) + $2 * C_4H_8 = C_6H_6 + 2 * C_4H_{10}$		
	C_6H_{12} (ЦГ) + $3 * C_2H_4 = C_6H_6 + 3 * C_2H_6$		
	$C_{12}H_{18} + C_2H_4 = C_{12}H_{16} + C_2H_6$		
ОбразованиеДФЭ	$C_6H_6 + C_8H_{10} = C_{14}H_{14} + H_2$		
	$C_6H_6 + C_8H_{10} = C_{14}H_{14} + H_2$		
Конденсация	$C_{10}H_{14} = C_{10}H_{12}$		
Олигомеризация	$2 * C_2H_4 = C_4H_8$		
	$C_2H_4 + C_4H_8 = C_6H_{12}$		

Далее будем говорить о возможности протекания реакций в каждой из рассмотренных групп. Начнем с основной группы.

Для алкилирования при данных условиях характерны обратимые реакции кроме гидрирования этиленом толуола, гидрирования гексеном толуола, гидрирования гексеном о-диэтилбензола в 3 положение и гидрирования гексеном м-диэтилбензола в 4 положение.

Для трансалкилирования также характерны обратимые реакции.

Для оценки вероятности протекания реакций был проведен термодинамический анализ с использованием методов квантовой химии при $T = 473 \text{ K}$ и $p = 3,3 \text{ Мпа}$. Результаты, полученные в ходе данного анализа представлены в таблице 10.

Таблица10 – Результаты термодинамического анализа реакций в процессе алкилирования бензола этиленом (при T=473 К, P =3,3 МПа)

Группа реакций	Реакция	ΔG , кДж/моль	ΔH , кДж/моль
Трансалкилирование/ Диспропорционирование	п-C10H14 + C6H6 = 2 C8H10		
	о-C10H14 + C6H6 = 2 C8H10		
	м-C10H14 + C6H6 = 2 C8H10		
	1,3,5-C12H18 + C6H6 = п-C10H14+ C8H10		
	1,3,5-C12H18 + C6H6 = о-C10H14+ C8H10		
	1,3,5-C12H18 + C6H6 = м-C10H14+ C8H10		
	1,2,5-C12H18 + C6H6 = п-C10H14+ C8H10		
	1,2,5-C12H18 + C6H6 = о-C10H14+ C8H10		
	1,2,5-C12H18 + C6H6 = м-C10H14+ C8H10		
	п-C10H14 + C8H10 = 1,2,3-C12H18+ C6H6		
	п-C10H14 + C8H10 = 1,2,4-C12H18+ C6H6		
	п-C10H14 + C8H10 = 1,2,5-C12H18+ C6H6		
	о-C10H14 + C8H10 = 1,2,3-C12H18+ C6H6		
	о-C10H14 + C8H10 = 1,2,4-C12H18+ C6H6		
	о-C10H14 + C8H10 = 1,2,5-C12H18+ C6H6		
	о-C10H14 + 2*о-C10H14= 2*1,2,3- C12H18+ C6H6		
	о-C10H14 + 2* о-C10H14= 2*1,2,4- C12H18+ C6H6		
	о-C10H14 + 2* о-C10H14= 2*1,2,5- C12H18+ C6H6		
	п-C10H14 + 2* п-C10H14= 2*1,2,3- C12H18+ C6H6		
	2*п-C10H14 + п-C10H14= 2*1,2,4- C12H18+ C6H6		
	2*п-C10H14 + п-C10H14= 2*1,2,5- C12H18+ C6H6		
	2*м-C10H14 + м-C10H14= 2*1,2,3- C12H18+ C6H6		
	2*м-C10H14 + м-C10H14= 2*1,2,4- C12H18+ C6H6		

Продолжение таблицы 10

Группа реакций	Реакция	ΔG , кДж/моль	ΔH , кДж/моль
Трансалкилирование/ Диспропорционирование	$2^*_{\text{м}}\text{-C}_{10}\text{H}_{14} + \text{м-C}_{10}\text{H}_{14} = 2^*_{1,2,5}\text{-C}_{12}\text{H}_{18} + \text{C}_6\text{H}_6$		
	$2^*_{\text{о}}\text{-C}_{10}\text{H}_{14} + \text{м-C}_{10}\text{H}_{14} = 2^*_{1,2,3}\text{-C}_{12}\text{H}_{18} + \text{C}_6\text{H}_6$		
	$2^*_{\text{о}}\text{-C}_{10}\text{H}_{14} + \text{м-C}_{10}\text{H}_{14} = 2^*_{1,2,4}\text{-C}_{12}\text{H}_{18} + \text{C}_6\text{H}_6$		
	$2^*_{\text{о}}\text{-C}_{10}\text{H}_{14} + \text{м-C}_{10}\text{H}_{14} = 2^*_{1,2,5}\text{-C}_{12}\text{H}_{18} + \text{C}_6\text{H}_6$		
	$2^*_{\text{о}}\text{-C}_{10}\text{H}_{14} + \text{п-C}_{10}\text{H}_{14} = 2^*_{1,2,3}\text{-C}_{12}\text{H}_{18} + \text{C}_6\text{H}_6$		
	$2^*_{\text{о}}\text{-C}_{10}\text{H}_{14} + \text{п-C}_{10}\text{H}_{14} = 2^*_{1,2,4}\text{-C}_{12}\text{H}_{18} + \text{C}_6\text{H}_6$		
	$2^*_{\text{о}}\text{-C}_{10}\text{H}_{14} + \text{п-C}_{10}\text{H}_{14} = 2^*_{1,2,5}\text{-C}_{12}\text{H}_{18} + \text{C}_6\text{H}_6$		
	$2^*_{\text{м}}\text{-C}_{10}\text{H}_{14} + \text{п-C}_{10}\text{H}_{14} = 2^*_{1,2,3}\text{-C}_{12}\text{H}_{18} + \text{C}_6\text{H}_6$		
	$2^*_{\text{м}}\text{-C}_{10}\text{H}_{14} + \text{п-C}_{10}\text{H}_{14} = 2^*_{1,2,4}\text{-C}_{12}\text{H}_{18} + \text{C}_6\text{H}_6$		
	$2^*_{\text{м}}\text{-C}_{10}\text{H}_{14} + \text{п-C}_{10}\text{H}_{14} = 2^*_{1,2,5}\text{-C}_{12}\text{H}_{18} + \text{C}_6\text{H}_6$		
Деалкилирование	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}(\text{ББ}) = \text{C}_6\text{H}_6 + \text{C}_4\text{H}_8$		
Каталитический крекинг	$\text{C}_6\text{H}_{12} = \text{C}_4\text{H}_8 + \text{C}_2\text{H}_2$		
	$\text{C}_6\text{H}_{12} + \text{C}_6\text{H}_{12} = \text{C}_7\text{H}_{14} + \text{C}_5\text{H}_{10}$		
	$\text{C}_6\text{H}_{12} + \text{C}_6\text{H}_{12} = \text{C}_7\text{H}_{14} + \text{C}_5\text{H}_{10}$		
	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}(\text{ББ}) = \text{C}_8\text{H}_{10} + \text{C}_2\text{H}_4$		
Циклизация алкенов	$\text{C}_6\text{H}_{12} = \text{C}_6\text{H}_{12}(\text{ЦГ})$		
	$i\text{-C}_6\text{H}_{12} = \text{C}_6\text{H}_{12}(\text{МЦП})$		
	$\text{C}_7\text{H}_{14} = \text{C}_7\text{H}_{14}(\text{МЦГ})$		
	$i\text{-C}_7\text{H}_{14} = \text{C}_7\text{H}_{14}(\text{ДМЦП})$		
Крекинг циклопарафинов	$\text{C}_6\text{H}_{12}(\text{МЦП}) = \text{C}_4\text{H}_8 + \text{C}_2\text{H}_4$		
	$\text{C}_6\text{H}_{12}(\text{ЦГ}) = 2 \text{C}_3\text{H}_6$		
	$\text{C}_6\text{H}_{12}(\text{ЦГ}) = \text{C}_4\text{H}_8 + \text{C}_2\text{H}_4$		
	$\text{C}_7\text{H}_{14}(\text{МЦГ}) = \text{C}_5\text{H}_{10} + \text{C}_2\text{H}_4$		
Сопряжённое гидрирование	$\text{C}_6\text{H}_{12}(\text{ЦГ}) + \text{C}_4\text{H}_8 = \text{C}_6\text{H}_{10} + \text{C}_4\text{H}_{10}$		
	$\text{C}_{12}\text{H}_{18} + \text{C}_4\text{H}_8 = \text{C}_{12}\text{H}_{16} + \text{C}_4\text{H}_{10}$		
	$\text{C}_6\text{H}_{10}(\text{ЦГ}) + 2^*\text{C}_4\text{H}_8 = \text{C}_6\text{H}_6 + 2^*\text{C}_4\text{H}_{10}$		
	$\text{C}_6\text{H}_{12}(\text{ЦГ}) + 3^*\text{C}_2\text{H}_4 = \text{C}_6\text{H}_6 + 3^*\text{C}_2\text{H}_6$		
	$\text{C}_{12}\text{H}_{18} + \text{C}_2\text{H}_4 = \text{C}_{12}\text{H}_{16} + \text{C}_2\text{H}_6$		
Образование ДФЭ	$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{C}_8\text{H}_{10} = \text{C}_{14}\text{H}_{14}(1\text{-}1 \text{ДФЭ}) + \text{H}_2$		
	$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{C}_8\text{H}_{10} = \text{C}_{14}\text{H}_{14}(1\text{-}2 \text{ДФЭ}) + \text{H}_2$		

Продолжение таблицы 10

Группа реакций	Реакция	ΔG , кДж/моль	ΔH , кДж/моль
Образование ДФЭ	$o\text{-C}_8\text{H}_{10} + \text{C}_6\text{H}_6 = \text{C}_{14}\text{H}_{14}(1\text{-}1 \text{ ДФЭ}) + \text{C}_2\text{H}_4$		
	$o\text{-C}_8\text{H}_{10} + \text{C}_6\text{H}_6 = \text{C}_{14}\text{H}_{14}(1\text{-}1 \text{ ДФЭ}) + \text{C}_2\text{H}_4$		
	$\text{C}_{14}\text{H}_{14}(1\text{-}1 \text{ ДФЭ}) = \text{C}_{14}\text{H}_{14}(1\text{-}2 \text{ ДФЭ})$		
Конденсация	$o\text{-C}_{10}\text{H}_{14} = \text{C}_{10}\text{H}_8 + 3\text{H}_2$		
	$o\text{-C}_{10}\text{H}_{14} = \text{C}_{10}\text{H}_{12} + \text{H}_2$		

Реакции каталитического крекинга алкенов протекают обратимо.

Циклизация алкенов для неразветвленных углеводородов идут как в прямом, так и в обратном направлении, а для изоалкенов – в прямом. Так как разветвленные молекулы имеют более устойчивую структуру.

Реакции крекинга циклопарафинов идут обратимо.

Сопряженное гидрирование неароматических циклов протекает в прямом направлении, в свою очередь реакции данного типа с ароматическим циклом идут в обоих направлениях, что объясняется стабильностью ароматических циклов.

Реакции образования ДФЭ в заданных условиях протекают обратимо.

Конденсация идет в прямом направлении.

Олигомеризация этилена протекает в прямом направлении, тогда как олигомеризация этилена с бутиленом идет в обоих направлениях.

Исходя из полученных результатов термодинамического анализа можно утверждать, что процесс экзотермический, так как большинство реакций имеет отрицательное значение энтальпии.

Опираясь на термодинамический анализ процесса алкилирования и трансалкилирования, были составлены формализованные схемы превращений углеводородов (рисунок 9,10).

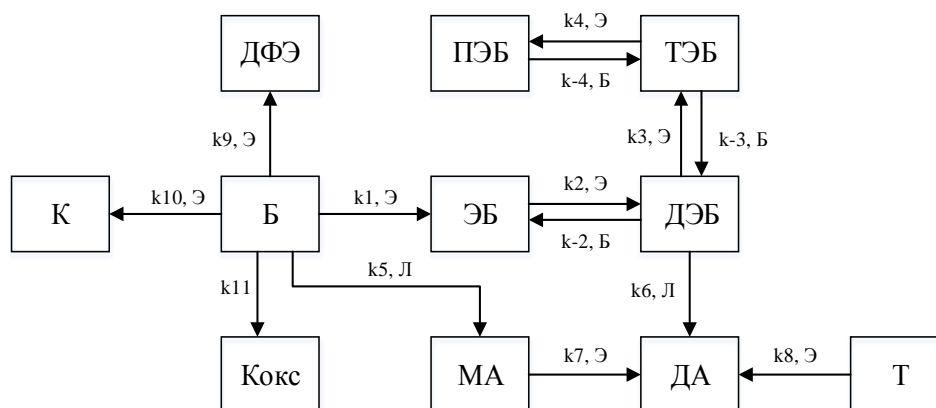


Рисунок 9 – Формализованная схема превращений углеводородов в процессе алкилирования бензола этиленом

Б- бензол, Э – этилен, ЭБ – этилбензол, ДЭБ – диэтилбензол,

ТЭБ – триэтилбензол, ПЭБ – полиэтилбензол, МА – моноалкилаты,

ДА – диалкилаты, Т- толуол, ДФЭ – дифенилэтан, К – ксилол, Л – легкие углеводороды

Целевой реакцией является взаимодействие бензола с этиленом с получением этилбензола. Наибольший вклад в образование побочных продуктов вносят реакции образования диэтилбензола, триэтилбензола и полиэтилбензола. К улегким углеводородам относятся пропилен и бутилен. К моноалкилатам – пропилбензол и бутилбензол.

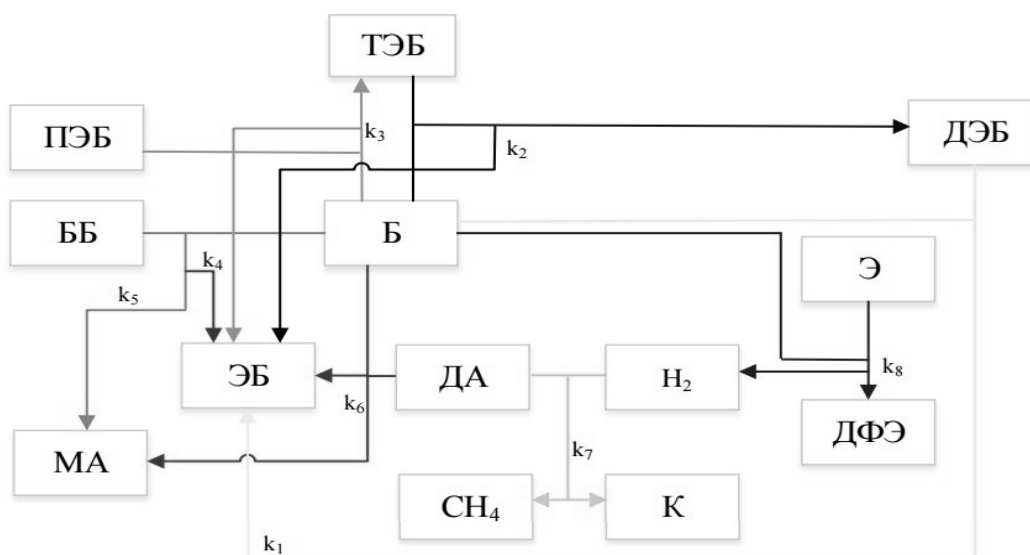


Рисунок 10 – Формализованная схема превращений веществ в процессе трансалкилирования бензола этиленом

3.3 Математическая модель процессов алкилирования и трансалкилирования

Разработка математической модели включает в себя создание кинетической модели, гидродинамической модели и проверку математической модели на адекватность.

3.3.1 Кинетическая модель процессов алкилирования и трансалкилирования

По схеме превращений углеводородов (рисунок 8 и 9) были составлены кинетические модели процессов алкилирования и трансалкилирования на основе закона действующих масс, а также выражения для скоростей реакций этих процессов.

Согласно закону действующих масс [80], выражения для скоростей химических реакций, протекающих в процессах алкилирования и трансалкилирования, следует записать в следующем виде (табл. 7).

Таблица 11 – Выражения для скоростей химических реакций процессов алкилирования и трансалкилирования

Скорости реакций процесса алкилирования	Скорости реакций процесса трансалкилирования
$W_1 = k_1 \cdot C_{\text{бензола}} \cdot C_{\text{Э}}$	$W_1 = k_1 \cdot C_{\text{бензола}} \cdot C_{\text{ДЭБ}}$
$W_2 = k_2 \cdot C_{\text{ЭБ}} \cdot C_{\text{Э}}$	$W_2 = k_2 \cdot C_{\text{бензола}} \cdot C_{\text{ТЭБ}}$
$W_{-2} = k_{-2} \cdot C_{\text{ДЭБ}} \cdot C_{\text{Б}}$	$W_3 = k_3 \cdot C_{\text{бензола}} \cdot C_{\text{ПЭБ}}$
$W_3 = k_3 \cdot C_{\text{ДЭБ}} \cdot C_{\text{Э}}$	$W_4 = k_4 \cdot C_{\text{бензола}} \cdot C_{\text{ББ}}$
$W_{-3} = k_{-3} \cdot C_{\text{ТЭБ}} \cdot C_{\text{Б}}$	$W_5 = k_5 \cdot C_{\text{бензола}} \cdot C_{\text{ББ}}$
$W_4 = k_4 \cdot C_{\text{ТЭБ}} \cdot C_{\text{Э}}$	$W_6 = k_6 \cdot C_{\text{бензола}} \cdot C_{\text{ДА}}$
$W_{-4} = k_{-4} \cdot C_{\text{ПЭБ}} \cdot C_{\text{Б}}$	$W_7 = k_7 \cdot C_{\text{ДА}}$
$W_5 = k_5 \cdot C_{\text{бензола}} \cdot C_{\text{Л}}$	$W_8 = k_8 \cdot C_{\text{бензола}} \cdot C_{\text{Э}}$
$W_6 = k_6 \cdot C_{\text{ДЭБ}} \cdot C_{\text{Л}}$	
$W_7 = k_7 \cdot C_{\text{МА}} \cdot C_{\text{Э}}$	
$W_8 = k_8 \cdot C_{\text{Т}} \cdot C_{\text{Э}}$	
$W_9 = k_9 \cdot C_{\text{бензола}}^2 \cdot C_{\text{Э}}$	
$W_{10} = k_{10} \cdot C_{\text{Б}} \cdot C_{\text{Э}}$	
$W_{11} = k_{11} \cdot C_{\text{бензола}}^n$	

Таблица 12 – Кинетические модели процессов алкилирования и трансалкилирования

Кинетическая модель процесса алкилирования	Кинетическая модель процесса трансалкилирования
$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dC_{бензола}}{d\tau} = -W_1 - W_5 - W_9 - W_{10} - W_{11} \\ \frac{dC_{этилбензол}}{d\tau} = W_1 - W_2 - W_{-2} \\ \frac{dC_{диэтилбензол}}{d\tau} = W_2 - W_{-2} - W_3 + W_{-3} - W_6 \\ \frac{dC_{триэтилбензол}}{d\tau} = W_3 - W_{-3} - W_4 + W_{-4} \\ \frac{dC_{полиэтилбензол}}{d\tau} = -W_4 + W_{-4} \\ \frac{dC_{моноалкилаты}}{d\tau} = W_5 - W_7 \\ \frac{dC_{дифенилэтан}}{d\tau} = W_9 \\ \frac{dC_{диалкилаты}}{d\tau} = W_6 + W_7 + W_8 \\ \frac{dC_{ксилол}}{d\tau} = W_{10} \\ \frac{dC_{кокс}}{d\tau} = W_{11} \\ \frac{dC_T}{d\tau} = -W_8 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dC_{бензола}}{d\tau} = -W_1 - W_2 - W_3 - W_4 - W_5 - W_6 - W_8 \\ \frac{dC_{этилен}}{d\tau} = -W_8 \\ \frac{dC_{этилбензол}}{d\tau} = 2W_1 + W_2 + W_3 + 2W_4 + W_6 \\ \frac{dC_{диэтилбензол}}{d\tau} = -W_1 + W_2 \\ \frac{dC_{триэтилбензол}}{d\tau} = -W_2 + W_3 \\ \frac{dC_{полиэтилбензол}}{d\tau} = -W_3 \\ \frac{dC_{бутилбензол}}{d\tau} = -W_4 - W_5 \\ \frac{dC_{моноалкилаты}}{d\tau} = +W_5 + W_6 \\ \frac{dC_{диалкилаты}}{d\tau} = -W_6 - W_7 \\ \frac{dC_{водород}}{d\tau} = -W_7 + W_8 \\ \frac{dC_{ксилол}}{d\tau} = +W_7 \\ \frac{dC_{метан}}{d\tau} = +W_7 \\ \frac{dC_{дифенилэтан}}{d\tau} = +W_8 \end{array} \right.$
Начальные условия: $t=0, C_i=C_{0i}$, где i – соответствующий углеводород	

Разработанные кинетические модели процессов включают уравнения покомпонентного материального баланса.

3.3.2. Гидродинамическая модель процесса алкилирования бензола этиленом

Критерием, определяющим гидродинамический режим в реакторе, является число Пекле, которое определяется по формуле [81]

$$Pe = \frac{c_p \cdot \rho \cdot v \cdot L}{\lambda} \quad (12)$$

L — характерный линейный размер поверхности теплообмена, м;

v — скорость потока, м³/час;

C_p — теплоёмкость при постоянном давлении, кДж/(кг*К);

ρ — плотность жидкости, кг/м³;

λ — коэффициент теплопроводности жидкости, Вт/(м·К).

Таблица 13 – Исходные данные для расчета критерия Пекле

	$\lambda \cdot 10^3$, Вт/(м·К)	C_p , кДж/(кг·К)	ρ , кг/м ³
Алкилирование (Т = 523 К)			
Бензол	83	3,159	556,300
Этилен	49	2,343	24,620
Смесь	56	2,170	69,800

Данные были рассчитаны в современной системе автоматизированного проектирования Aspen HYSYS с использованием термодинамического пакета корреляционных зависимостей по Пенгу-Робинсону.

$$Pe = \frac{2,170 \cdot 69,800 \cdot 861,8 \cdot 350}{56000} = 816$$

Для процесса алкилирования бензола этиленом следует выбрать модель идеального вытеснения, так как $Pe > 200$.

Математическая модель реактора идеального вытеснения:

$$C_T \frac{\partial T}{\partial t} = -u \frac{\partial T}{\partial l} C_T \quad (13)$$

где C_T - теплоемкость;

T – температура;

t – астрономическое время;

u – линейная скорость;

l - длина аппарата.

Модель реализована в компьютерной моделирующей системе производства этилбензола в среде Derphi (рисунок 10). С помощью данной системы была решена обратная кинетическая задача.

Таблица 15 – Сравнение расчетных и экспериментальных данных
процесса транскрипирования без учета дезактивации

[illegible]

Полученная математическая модель не обеспечила достаточную адекватность, так как погрешность составляла больше 10 %.

Известно, что дезактивация влияет на скорость протекания процесса, поэтому для увеличения адекватности расчетов было принято решение учесть дезактивацию катализатора, с этой целью была введена функция дезактивации, которая выглядит следующим образом:

$$a = f(C_{\text{Д.К.}}) = a_0 \cdot e^{-\alpha \cdot C_{\text{К}}} ,$$

Н.у.: при $C_K = 0$, $a = a_0 = 1$.

где a – активность кокса, отн.ед.

a_0 – начальная активность катализатора, отн.ед.

C_K – концентрация кокса, моль/л.

α – эмпирический коэффициент, характеризующий скорость дезактивации.

Полученные результаты расчетов приведены в таблицах 16 и 17.

Таблица 16 – Сравнение расчетных и экспериментальных данных процесса алкилирования с учетом дезактивации

[illegible]

Таблица 17 – Сравнение расчетных и экспериментальных данных
процесса транскеллирования с учетом дезактивации

[illegible]

Как показали расчеты по модели с функцией дезактивации, значения погрешности не превышают 10 %, что говорит об адекватности созданной модели.

Таким образом, математическая модель реакторов алкилирования и трансалкилирования, в основу которых положены найденные значения кинетических параметров, с достаточной для проведения исследования точностью описывает увеличение и снижение выхода целевого и побочного продукта при изменении условий проведения процесса.

3.3.4 Исследование влияния технологических режимов на процесс алкилирования

Соотношение бензола к этилену и температура – основные параметры, влияющие на процесс алкилирования.

Температура в алкиляторе варьируется от 257 до 263 °С. Как видно из рисунков, представленных ниже, с увеличением температуры увеличивается выход ЭБ и ДЭБ.

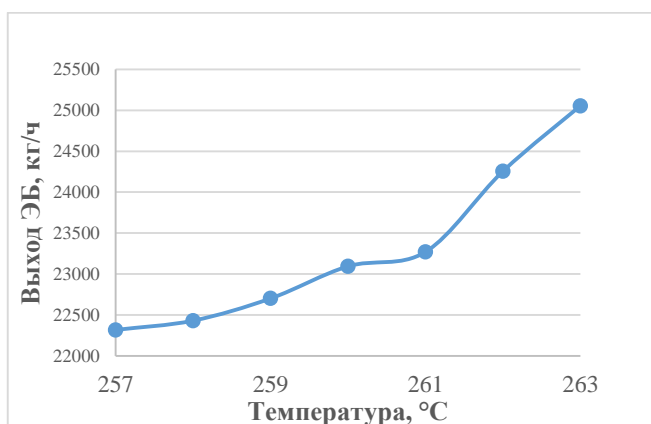


Рисунок 12 – Зависимость выхода этилбензола от температуры в процессе алкилирования

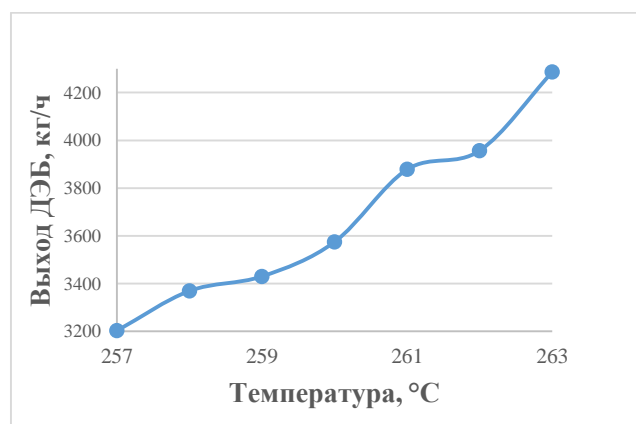


Рисунок 13– Зависимость выхода диэтилбензола от температуры в процессе алкилирования

Влияние соотношения Б/Э на выход продуктов представлено на рисунках 14,15.

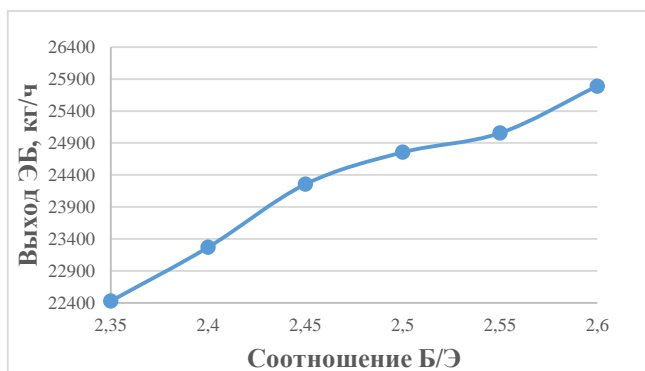


Рисунок 14 – Зависимость выхода этилбензола от соотношения бензол/этилен в процессе алкилирования

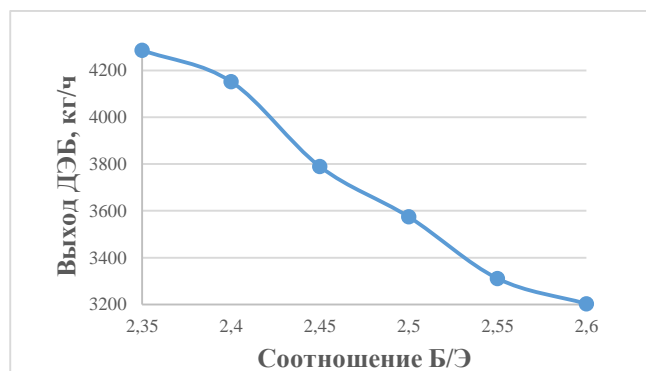


Рисунок 15 – Зависимость выхода диэтилбензола от соотношения бензол/этилен в процессе алкилирования

При увеличении соотношения Б/Э падает доля образующихся ПЭБ, но при этом необходимо затратить больше усилий на извлечение бензола. Применение катализатора алкилирования ЕВМах обеспечивает низкий выход ПЭБ даже при небольшом соотношении Б/Э. Оптимальное соотношение Б/Э составляет свыше 2,35:1 до 2,60. Таким образом, при увеличении соотношения Б/Э увеличивается выход этилбензола, а выход диэтилбензола снижается. Также при увеличении соотношения Б/Э повышается селективность по целевому продукту.

Далее был построен график зависимости выхода кокса от соотношения бензол/этилен (рисунок 16).

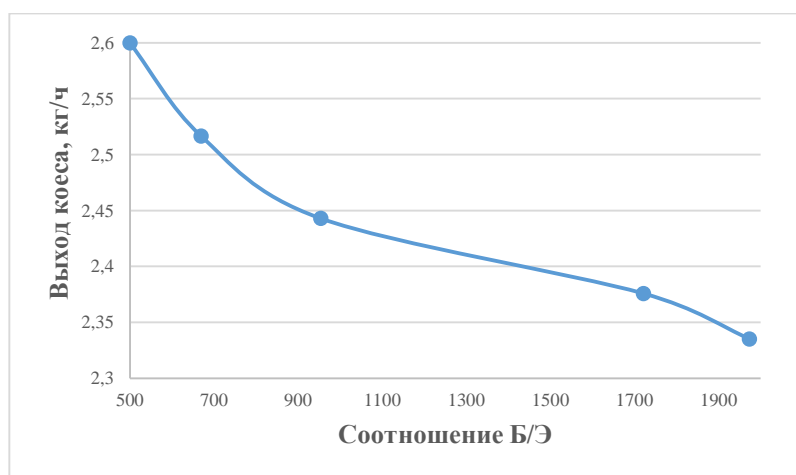


Рисунок 16 – Зависимость выхода кокса от соотношения бензол/этилен в процессе алкилирования

Как видно из данной зависимости, при увеличении соотношения Б/Э выход кокса снижается. Так как селективность по целевому продукту возрастает, а выход побочных продуктов снижается.

3.3.5 Исследование влияния технологических режимов на процесс трансалкилирования

Процесс трансалкилирования протекает при температуре от 199 до 210 °С. Эта реакция носит экзотермический характер, что приводит к постепенному повышению температуры от одного слоя катализатора к другому. Вместе с этим увеличивается и выход продуктов (рисунок 16, 17).

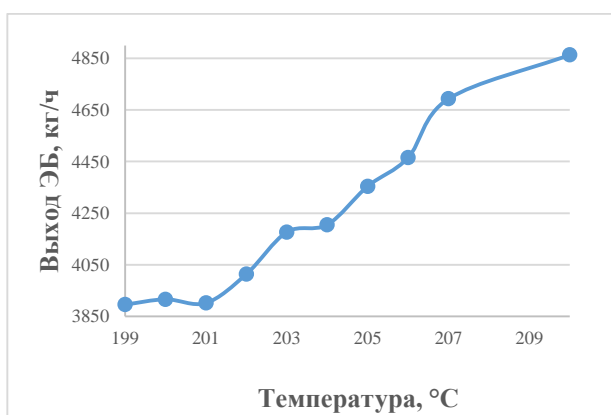


Рисунок 17 – Зависимость выхода этилбензола от температуры в процессе трансалкилирования

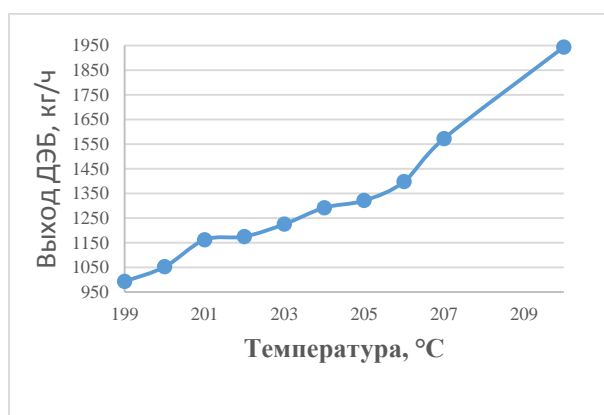


Рисунок 18 – Зависимость выхода диэтилбензола от температуры в процессе трансалкилирования

Также на увеличение и снижение выхода ЭБ и ДЭБ влияет соотношение Б/ПЭБ (рисунок 18, 19).

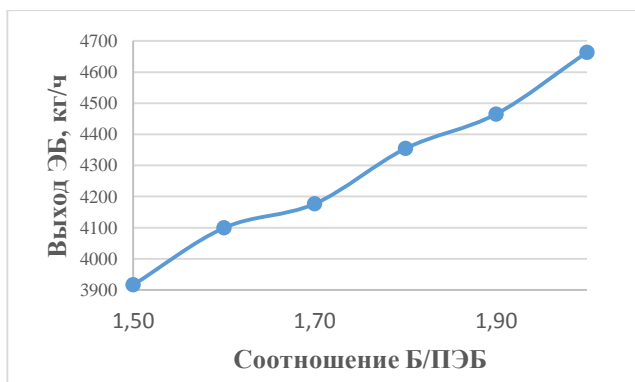


Рисунок 19 – Зависимость выхода этилбензола от соотношения бензол/полиэтилбензола в процессе трансалкилирования

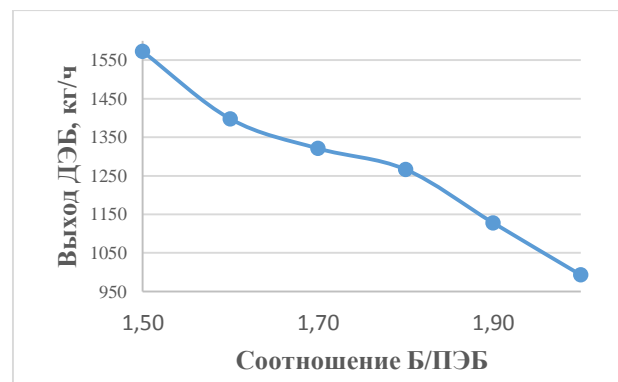


Рисунок 20 – Зависимость выхода диэтилбензола от соотношения бензол/полиэтилбензола в процессе трансалкилирования

При относительно высоких соотношениях подачи Б/ПЭБ=1,8-2/1 снижается выход ДЭБ, соответственно, выход ЭБ увеличивается.

На рисунке 21 приведена зависимость выхода кокса от соотношения бензол/полиэтилбензолы.

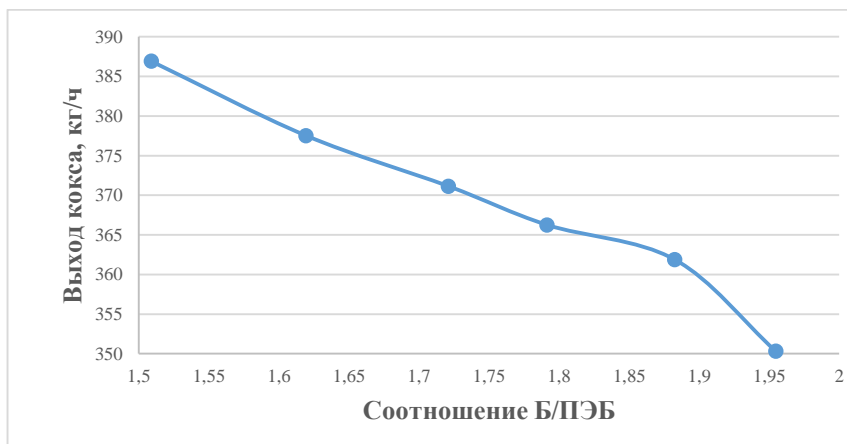


Рисунок 21 – Зависимость выхода кокса от соотношения бензол/полиэтилбензолы в процессе трансалкилирования

При увеличении соотношения Б/ПЭБ выход этилбензола уменьшается. Так как селективность по целевому продукту возрастает, а выход побочных продуктов снижается.

Изучение влияния таких технологических параметров проведения процессов алкилирования и трансалкилирования как температура входного потока и соотношения Б/Э и Б/ПЭБ позволяют рекомендовать следующие их оптимальные значения: температура входного потока 263 °С и 210 °С, соотношение Б/Э = 2,6/1, Б/ПЭБ = 1,8-2/1. При оптимальном режиме проведения процесса значительно увеличивается выход целевого продукта – этилбензола как в процессе алкилирования, так и в процессе трансалкилирования.

4 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение

Предпроектный анализ

Нефтяная промышленность является важнейшей отраслью, которая формирует экономику страны. Углеводороды нефти широко используются как источник химического сырья. Различными способами из них получают вещества, необходимые для производства пластмасс, синтетического текстильного волокна, синтетического каучука, спиртов, кислот, синтетических моющих средств (СМС) и т.д..

Целевой рынок – нефтехимические предприятия, на которых будет продаваться в будущем разработка. В свою очередь, сегмент рынка – это особым образом выделенная часть рынка, группы потребителей, обладающих определенными общими признаками.

Сегментирование – это разделение покупателей на однородные группы, для каждой из которых может потребоваться определенный товар (услуга) [82].

4.1.1 Потенциальные потребители результатов исследования

Для анализа потребителей результатов исследования необходимо рассмотреть целевой рынок и провести его сегментирование (рисунок 22).

Лидирующие позиции в настоящее время занимают продукты компаний – SimulationSciences (SimSci), AspenTechnologies и Hyprotech. Программные продукты данных компаний: Hysys и Hysim, Pro II и ProVision, AspenPlus и Speed UP ориентированы на моделирование процессов не только промысловой подготовки нефти и газа, но и на процессы химической переработки и предназначены для проектирования новых промышленных объектов, а не для прогнозирования и оптимизации действующих. Также имеется возможность выполнять расчеты основных конструктивных характеристик, оценку стоимости оборудования, разрабатывать и отлаживать схемы регулирования процессов и т.д.

Потребитель	Вид услуги		
	Продажа программного продукта	Оказание услуг по мониторингу и оптимизации	Продажа тренажера
Крупные НПЗ			
Средние НПЗ			
Мелкие НПЗ			
Образовательные учреждения			
Проектные организации			

Рисунок 22 – Карта сегментирования рынка услуг

 SimSci
  Aspen Technologies
  Hyprotech

Продажа разработанной моделирующей системы для процесса алкилирования бензола этиленом ограничивается количеством нефтеперерабатывающих заводов (НПЗ), на которых реализован процесс алкилирования бензола этиленом. На сегодняшний день в России находятся 10 НПЗ, на которых реализован процесс алкилирования бензола этиленом, причём по данным Министерства энергетики РФ, в период до 2020 года будут реконструированы 7 установок алкилирования и построены 2 установки. Таким образом, конкурентные преимущества получают те компании, чьи программные продукты способны адаптироваться к реконструированным установкам алкилирования. Это требует постоянных контактов с руководством НПЗ и компаний, занимающихся реконструкцией НПЗ.

Тренажерная система, разработанная в программе для анализа отклонений в работе процесса алкилирования бензола этиленом, и тестовые задания позволят расширить целевой рынок за счёт образовательных учреждений и НПЗ, которые планируют построить установки алкилирования в будущем. Таких потенциальных НПЗ – 5, что повышает на 30% потенциальный рынок.

4.1.2 Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения

Детальный анализ конкурирующих разработок, существующих на рынке, необходимо проводить систематически, поскольку рынки пребывают в постоянном движении. Такой анализ помогает вносить коррективы в научное исследование, чтобы успешнее противостоять своим соперникам. Важно реалистично оценить сильные и слабые стороны разработок конкурентов [82].

Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения позволяет провести оценку сравнительной эффективности научной разработки и определить направления для ее будущего повышения.

Был проведен анализ сравнения возможных программных обеспечений, позволяющих смоделировать процесс нефтепереработки.

Лидирующие позиции в настоящее время занимают продукты компаний – SimulationSciences (SimSci), AspenTechnologies и Hyprotech. Программные продукты Hysys и Hysim, ProII и ProVision, AspenPlus и SpeedUP. Также имеется возможность выполнять расчеты основных конструктивных характеристик, оценку стоимости оборудования, разрабатывать и отлаживать схемы регулирования процессов и т.д.

Программные продукты CHEMCADIII, PROSIM, DESIGNII, КОМФОРТ, GIBBS предоставляют значительно меньше возможностей и позволяют рассчитывать ограниченный круг задач инженера – технолога. Главным недостатком таких систем является то, что они лишены прогнозирующей способности, и не являются чувствительными к составу перерабатываемого сырья. А для моделирования процессов с участием химических превращений необходим набор кинетических параметров, которые определяются с использованием разрабатываемой системы. Оценочная карта для сравнения конкурентных технических решений представлена в таблице 18.

Таблица 18 – Оценочная карта для сравнения конкурентных технических разработок

Критерии оценки	Вес критерия	Баллы			Конкурентоспособность		
		Б _ф	Б _{к1}	Б _{к2}	К _ф	К _{к1}	К _{к2}
1	2	3	4	5	6	7	8
Технические критерии обогащаемого материала							
1.Объем выход продукта	0,25	5	5	4	1,25	1,25	1,0
2. Энергоемкость процессов	0,05	5	4	3	0,25	0,2	0,15
3. Качество продукта	0,3	4	5	3	1,2	1,5	0,9
Экономические критерии оценки эффективности							
3. Цена	0,2	5	3	4	1,0	0,6	0,8
4. Конкурентоспособность продукта	0,1	5	3	4	0,5	0,3	0,4
5. Финансирование научной разработки	0,1	3	5	5	0,3	0,5	0,5
Итого:	1				4,5	4,35	3,75

Б_ф – продукт проведенной исследовательской работы;

Б_{к1} – CHEMCAD III;

Б_{к2}– PROSIM;

Анализ конкурентных технических решений определяется по формуле:

$$K = \sum (B_i \cdot B_i) \quad (1)$$

где K – конкурентоспособность научной разработки или конкурента;

B_i – вес показателя (в долях единицы);

B_i – балл *i*-го показателя.

Из данной таблицы можно сделать вывод о том, что данная разработка является относительно конкурентоспособной на российском рынке. Преимуществом разработки является чувствительность модели к составу перерабатываемого сырья, что позволяет ей адаптироваться к изменению условий процесса. Также цена на программный продукт ниже, чем на продукты конкурентов. Однако есть и определённые недостатки. Во-первых,

ограниченная функциональность. Программные продукты конкурентов содержат гораздо большее число процессов. Во-вторых, авторитет компаний конкурентов на рынке намного выше, поэтому доверие потенциальных покупателей на первом этапе реализации продукта будет на стороне конкурентов.

4.1.3 Диаграмма Исикавы

Диаграмма причины-следствия Исикавы (Cause-and-Effect-Diagram) - это графический метод анализа и формирования причинно-следственных связей, инструментальное средство для систематического определения причин проблемы и последующего графического представления.

Область применения диаграммы:

- Выявление причин возникновения проблемы;
- Анализ и структурирование процессов на предприятии;
- Оценка причинно-следственных связей.

Выявленные факторы подводят к стрелкам диаграммы первого уровня.

Данная диаграмма приведена в приложение А.

4.1.4. Оценка готовности проекта к коммерциализации

На любой стадии развития цикла полезно оценить степень ее готовности научной разработки к коммерциализации. Для этого необходимо заполнить специальную форму, содержащую показатели о степени проработанности проекта с позиции коммерциализации и компетенциям разработчика научного проекта.

Таблица 19 – Оценки степени готовности научного проекта к коммерциализации

№ п/п	Наименование	Степень проработанности научного проекта	Уровень имеющихся знаний разработчика
1.	Определен имеющийся научно-технический задел	4	4

Продолжение таблицы 19

2.	Определены перспективные направления коммерциализации научно-технического задела	5	4
3.	Определены отрасли и технологии (товары, услуги) для предложения на рынке	5	4
4.	Определена товарная форма научно-технического задела для представления на рынок	5	4
5.	Определены авторы и осуществлена охрана их прав	4	3
6.	Проведена оценка стоимости интеллектуальной собственности	4	4
7.	Проведены маркетинговые исследования рынков сбыта	5	4
8.	Разработан бизнес-план коммерциализации научной разработки	4	4
9.	Определены пути продвижения научной разработки на рынок	5	4
10.	Разработана стратегия (форма) реализации научной разработки	5	4
11.	Проработаны вопросы международного сотрудничества и выхода на зарубежный рынок	4	4
12.	Проработаны вопросы использования услуг инфраструктуры поддержки, получения льгот	5	4
13.	Проработаны вопросы финансирования коммерциализации научной разработки	5	5
14.	Имеется команда для коммерциализации научной разработки	4	4
15.	Проработан механизм реализации научного проекта	5	5
	ИТОГО БАЛЛОВ	69	61

Оценка готовности научного проекта к коммерциализации (или уровень имеющихся знаний у разработчика) определяется по формуле:

$$B_{\text{сум}} = \sum B_i$$

где $B_{\text{сум}}$ – суммарное количество баллов по каждому направлению;

B_i – балл по i -му показателю.

Значение $B_{\text{сум}}$ говорит о мере готовности научной разработки и к ее коммерциализации. В данном случае $B_{\text{сум}}$ составляет 69 и 61, т.е. от 75 до 60 оба направления входят в данный интервал. Такая научная разработка считается перспективной, а знания разработчика достаточными для коммерциализации. Успешное развитие производства этилбензола (ЭБ) составит хорошую конкуренцию зарубежным разработкам. Для этого необходимо вкладывать большие ресурсы в разработку, а также необходимо финансирование государства.

4.1.5. Методы коммерциализации результатов научно-технического исследования

Проанализировав перечисленные методы коммерциализации, наиболее эффективным для нашей разработки является инжиниринг.

На данной стадии уже имеется предприятие по производству ЭБ ЗАО «Сибур-Химпром», заинтересованные в разработке новых технологий, а также усовершенствование технологического процесса. Проводилась работа по повышению эффективности процесса алкилирования бензола этиленом и хранению данного продукта.

Такой выбор связан с тем, что исследования проводятся на основе экспериментальных данных, взятых непосредственно с цеха предприятия. Поэтому разработка является актуальной лишь для одного определенного предприятия, что связано с различными условиями проведения процесса. Владелец предприятия и работники, выполняющие исследования, заранее договариваются о предоставлении последними услуг по повышению эффективности процесса, а производитель в свою очередь предоставляет данные для НТИ. Такой метод коммерциализации является единственным подходящим в данном случае.

4.2 Инициация проекта

Устав проекта документирует бизнес-потребности, текущее понимание потребностей заказчика проекта, а также новый продукт, услугу или результат, который планируется создать [82].

4.2.1. Цели и результат проекта

Целью данного проекта является прогнозирование показателей, установление термодинамических и кинетических закономерностей процесса алкилирования бензола этиленом на цеолитных катализаторах. Информация по заинтересованным сторонам проекта представлена в таблице 20.

Таблица 20 – Заинтересованные стороны проекта

Заинтересованные стороны проекта	Ожидания заинтересованных сторон
ЗАО «Сибур-Химпром»	Разработка рекомендаций по ограничению содержания примесей в сырье, ухудшающих выход и качество продуктов.
Национальный исследовательский Томский политехнический университет	Сотрудничество, развитие партнерских отношений для достижения общих экономических и стратегических целей.

Таблица 21 – Цели и результаты проекта

Цели проекта:	Установление природы образования побочных веществ на стадии алкилирования бензола этиленом, которые ухудшают выход продукта
Ожидаемые результаты проекта:	Повышение эффективности процесса на стадии алкилирования бензола этиленом, путем разработки рекомендаций по ограничению содержания примесей в сырье рекомендаций
Критерии приемки результата проекта:	Адекватность полученной математической модели (минимальное расхождение между расчетными и экспериментальными значениями) должна составлять не менее 90%
Требования к результату проекта:	Возможность внедрения модели на производство в виде технологической моделирующей системы.

4.2.2. Организационная структура проекта

Необходимо определить группу данного проекта и роль каждого участника, их функции и трудозатраты.

Таблица 22 – Рабочая группа проекта

№ п/п	ФИО, основное место работы	Роль в проекте	Функции	Трудозатраты
1	Долганова Ирэна Олеговна, к.т.н., доцент	Руководитель проекта	Отвечает за реализацию проекта в пределах заданных ограничений по ресурсам координирует	98

Продолжение таблицы 22

2	Криницына Зоя Васильевна, к.т.н., доцент	Эксперт проекта	Координирует деятельность магистранта при выполнении раздела	2
3	Король Ирина Степановна, к.х.н., доцент	Эксперт проекта	Координирует деятельность магистранта при выполнении раздела социальная	2
4	Сыскина Анна Александровна, к. ф. н., доцент Консультант-	Эксперт проекта	Оказание методической помощи при работе над переводом одной из	12
5	Паппел Кристина Хейновна, магистрант	Исполни- тель проекта	Выполнение работ по проекту	1386
ИТОГО:				1500

4.2.3. Ограничения и допущения проекта

Ограничения проекта – это все факторы, которые могут послужить ограничением степени свободы участников команды проекта, а так же «границы проекта» - параметры проекта или его продукта, которые не будут реализованных в рамках данного проекта.

Таблица 23 – Ограничения проекта

Фактор	Ограничения/ допущения
3.1. Бюджет проекта	300000 руб.
3.1.1. Источник финансирования	НИ ТПУ
3.2. Сроки проекта:	февраль 2017-май 2018
3.2.1. Дата утверждения плана управления проектом	14.03.2017
3.2.2. Дата завершения проекта	Май 2018

4.3 Планирование управления научно-техническим проектом

4.3.1 Иерархическая структура работ проекта

Иерархическая структура работ (ИСР) – детализация укрупненной структуры работ. В процессе создания ИСР структурируется и определяется содержание всего проекта. На рисунке 23 представлена иерархическая структура по проекту.

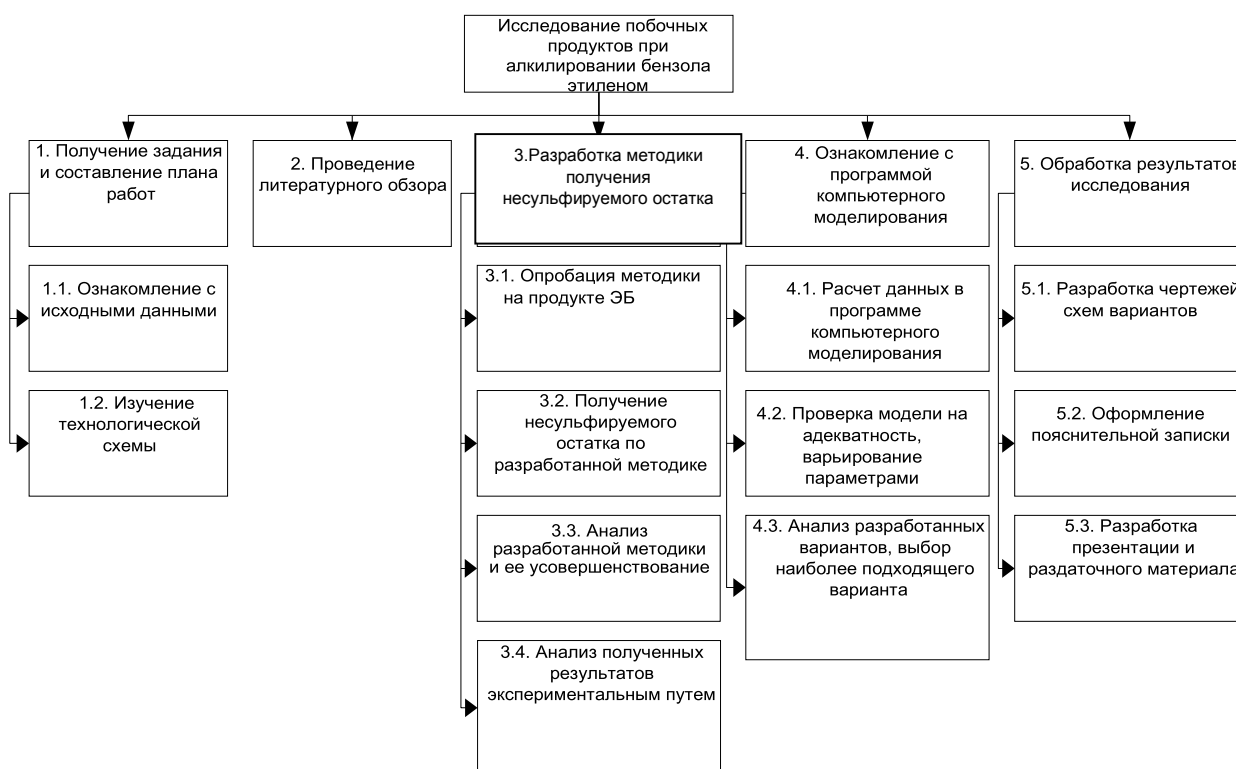


Рисунок 23 – Иерархическая структура работ по проекту

4.3.2. Контрольные события проекта

Список контрольных событий – это список важных моментов или событий проекта.

Таблица 24 – Контрольные события проекта

№ п/п	Контрольное событие	Дата	Результат (подтверждающий документ)
1	Получение задания и составление плана работ	13.02.2018 - 13.02.2018	Отчет о плане работ
2	Ознакомление с экспериментальными данными	14.02.2018 - 17.02.2018	Отчет
3	Изучение теоретических материалов	18.02.2018 - 19.02.2018	Отчет

Продолжение таблицы 24

4	Работа с литературой	20.02.2018 - 05.03.2018	Литературный обзор
5	Расчет параметров на моделирующей программе	06.03.2018 - 24.04.2018	Отчет
6	Разработка презентации и раздаточного материала	25.04.2018 - 29.04.2018	Презентация, раздаточный материал
7	Обработка результатов	30.04.2018 - 07.05.2018	Отчет
8	Оформление таблиц данных, графиков	08.05.2018 - 12.05.2018	Презентация
9	Обсуждение результатов	13.05.2018 - 16.05.2018	Отчет о результатах НТИ
10	Оформление пояснительной записки	19.05.2018 - 30.05.2018	Пояснительная записка

4.3.3. План проекта

В рамках планирования научного проекта необходимо построить календарный график проекта.

Таблица 25 – Календарный план проекта

Код работы (из ИСР)	Название	Длительность, дни	Дата начала работ	Дата окончания работ	Состав участников (ФИО ответственных исполнителей)
1	Получение задания и составление плана работ	1	13.02.2018	13.02.2018	Долганова И.О., Паппел К.Х.
2	Ознакомление с экспериментальными данными	2	14.02.2018	17.02.2018	Паппел К.Х.
3	Изучение технологии процесса	2	18.02.2018	19.02.2018	Паппел К.Х.
4	Работа с литературой	10	20.02.2018	05.03.2018	Паппел К.Х.
5	Расчет термодинамических параметров	36	06.03.2018	24.04.2018	Долганова И.О., Паппел К.Х.
6	Разработка презентации и раздаточного материала	3	25.04.2018	29.04.2018	Паппел К.Х.

Продолжение таблицы 25

7	Обработка результатов	5	30.04.2018	07.05.2018	Паппел К.Х.
8	Оформление таблиц данных, графиков	2	08.05.2018	12.05.2018	Паппел К.Х.
9	Обсуждение результатов	4	13.05.2018	16.05.2018	Долганова И.О., Паппел К.Х.
10	Оформление пояснительной записки	10	19.05.2018	30.05.2018	Паппел К.Х.
Итого:		75			

На основе таблицы 25 строим календарный план-график.

Таблица 26 – Календарный план-график проведения НИОКР по теме

Код работы (из ИСП)	Вид работ	Исполнители	Т _к , кал , дн.	Продолжительность выполнения работ											
				февр.		март			апрель			май			
				2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	
1	Получение задания и составление плана работ	Руководитель Магистрант	1												
2	Ознакомление с экспериментальными данными	Магистрант	2												
3	Изучение технологии процесса	Магистрант	2												
4	Работа с литературой	Магистрант	10												
5	Расчет термодинамических параметров	Руководитель, Магистрант	36												
6	Разработка презентации и раздаточного материала	Магистрант	3												
7	Обработка результатов	Магистрант	5												

Продолжение таблицы 26

8	Оформление таблиц данных, графиков	Магистрант	2													
9	Обсуждение результатов	Руководитель, Магистрант	4													
10	Оформление пояснительной записки	Магистрант	10													
i			75													
		Руководитель и магистрант														

4.3.4 Бюджет научно-технического исследования (НТИ)

Расчет стоимости материальных затрат производится по действующим прейскурантам или договорным ценам. В стоимость материальных затрат включают транспортно-заготовительные расходы (3-5 % от цены). Результаты по данной статье занесем в таблицу 27

Таблица 27 – Сырье, материалы, комплектующие изделия и покупные полуфабрикаты

Наименование	Ед. Измерения	Кол-во	Цена за единицу, руб.	Сумма, руб.
Бумага	пачка	2	250	500
Ручка	шт	3	50	150
Картридж для принтера	шт	1	590	590
Тетрадь для записей	шт	3	40	120
Транспортно-заготовительные расходы (3-5%)				68
Итого:				1428

Специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ.

Для выполнения данного проекта необходимо приобретение персонального компьютера для двух участников проекта, ПО MicrosoftOffice 365 для создания документов, лицензионного программного обеспечения Gaussian для расчета термодинамических параметров реакций в ходе процесса алкилирования бензола этиленом лицензионного программного пакета Delphi 7 для компьютерной реализации модели. Также необходимо иметь

экспериментальные данные с завода, которые могут быть получены двумя способами: 1) запросить данные с лаборатории завода; 2) провести необходимые исследования в лаборатории кафедры.

Таблица 28 – Затраты на оборудование

№ п/п	Наименование оборудования	Количество единиц оборудования	Цена единицы оборудования, тыс. руб.	Общая стоимость оборудования, тыс. руб.
1	Персональный компьютер	1	35	35
2	Принтер	1	3	3
3	ПО Microsoft Office 365 Small Bus Prem	2	5,750	11,5
4	Лицензия на программный пакет Gaussian	1	40	40
5	Лицензия на программный пакет Delphi 7	1	27	27
6	Лицензия на программный пакет C++	1	30	30
7	Лицензия на программный пакет Anjuta	1	25	25
8	Лицензия на программный пакет STATISTICA 10	1	20	20
Итого:				197

Основная заработная плата

Статья включает основную заработную плату работников, непосредственно занятых выполнением проекта, (включая премии, доплаты) и дополнительную заработную плату.

$$C_{зп} = Z_{осн} + Z_{доп} , \quad (2)$$

где $Z_{осн}$ – основная заработная плата [84] ;

$Z_{доп}$ – дополнительная заработная плата.

Основная заработная плата ($Z_{\text{осн}}$) руководителя (лаборанта, инженера) от предприятия (при наличии руководителя от предприятия) рассчитывается по следующей формуле:

$$Z_{\text{осн}} = Z_{\text{дн}} * T_{\text{раб}}, \quad (3)$$

где $Z_{\text{осн}}$ – основная заработная плата одного работника;

$T_{\text{р}}$ – продолжительность работ, выполняемых научно-техническим работником, раб. дн.;

$Z_{\text{дн}}$ – среднедневная заработная плата работника, руб. Среднедневная заработная плата рассчитывается по формуле:

$$Z_{\text{дн}} = \frac{Z_{\text{м}} \cdot M}{F_{\text{д}}}$$

где $Z_{\text{м}}$ – месячный должностной оклад работника, руб.;

M – количество месяцев работы без отпуска в течение года: при отпуске в 24 раб. дня $M = 11,2$ месяца, 5-дневная неделя; при отпуске в 48 раб. дней $M = 10,4$ месяца, 6-дневная неделя;

$F_{\text{д}}$ – действительный годовой фонд рабочего времени научно-технического персонала, раб. дн.

Таблица 29 – Баланс рабочего времени

Показатели рабочего времени	Руководитель	Магистрант
Календарное число дней	485	485
Количество нерабочих дней		
выходные дни:	64	64
праздничные дни:	40	40
Потери рабочего времени		
отпуск:	48	48
невыходы по болезни:	0	0
Действительный годовой фонд рабочего времени	333	333

$$Z_{\text{дн(рук.)}} = \frac{34190 * 10,4}{333} = 1068 \text{ руб.}$$

$$Z_{\text{дн(маг.)}} = \frac{11976 * 10,4}{333} = 374 \text{ руб.}$$

Месячный должностной оклад работника:

$$З_{\text{м}} = З_{\text{б}} * (k_{\text{пр}} + k_{\text{д}}) * k_{\text{р}}, \quad (4)$$

где $З_{\text{б}}$ – базовый оклад, руб.;

$k_{\text{пр}}$ – премиальный коэффициент, (определяется Положением об оплате труда);

$k_{\text{д}}$ – коэффициент доплат и надбавок (в НИИ и на промышленных предприятиях – за расширение сфер обслуживания, за профессиональное мастерство, за вредные условия: определяется Положением об оплате труда) [82];

$k_{\text{р}}$ – районный коэффициент, равный 1,3 (для Томска).

Таблица 30 – Расчёт основной заработной платы

Исполнители	$З_{\text{б}}$, руб.	$k_{\text{пр}}$	$k_{\text{д}}$	$k_{\text{р}}$	$З_{\text{м}}$, руб.	$З_{\text{дн}}$, руб.	$T_{\text{р}}$, раб. дн.	$З_{\text{осн}}$
Руководитель	26300	-	-	1,3	34190	1068	40	42720
Магистрант	9213	-	-	1,3	11976	374	90	33660
Итого:								76380

Дополнительная заработная плата научно-производственного персонала.

Дополнительная заработная плата рассчитывается исходя из 10 - 15% от основной заработной платы, работников, непосредственно участвующих в выполнение темы:

$$З_{\text{доп}} = k_{\text{доп}} \cdot З_{\text{осн}}$$

где $З_{\text{осн}}$ - основная заработная плата, руб.;

$З_{\text{доп}}$ – дополнительная заработная плата, руб.;

$k_{\text{доп}}$ – коэффициент дополнительной зарплаты, примем 12 %

Таблица 31 – Заработная плата исполнителей НТИ

Заработная плата	Руководитель	Магистрант
Основная зарплата	42720	33660
Дополнительная зарплата	5126	4039
Итого по статье $C_{\text{зп}}$	47846	37699

Отчисления на социальные нужды

Статья включает в себя отчисления во внебюджетные фонды.

$$C_{\text{внеб}} = k_{\text{внеб}} \cdot (З_{\text{осн}} + З_{\text{доп}}), \quad (5)$$

где $k_{\text{внеб}}$ – коэффициент отчислений на уплату во внебюджетные фонды (пенсионный фонд, фонд обязательного медицинского страхования и пр.) [84].

Таблица 32 – Отчисления во внебюджетные фонды

Исполнитель	Основная зарботная плата, руб.	Дополнительная зарботная плата, руб.
Руководитель проекта	42720	5126
Магистрант	33660	4039
Коэффициент отчислений во внебюджетные фонды	27,1%	
Отчисления ,руб	20699	2384
Итого	62462	

Накладные расходы

Накладные расходы составляют 80-100 % от суммы основной и дополнительной заработной платы, работников, непосредственно участвующих в выполнение темы.

Расчет накладных расходов ведется по следующей формуле:

$$C_{\text{накл}} = k_{\text{накл}} \cdot (Z_{\text{осн}} + Z_{\text{доп}}), \quad (6)$$

где $k_{\text{накл}}$ – коэффициент накладных расходов.

$$C_{\text{накл}} = 0,8 * 85545 = 68436 \text{ руб.}$$

Таблица 33 – Группировка по статьям [82]

Вид ра- бот	Сырье, ма- териалы (за выче- том воз- вратных отходов), покупные изделия и полуфаб- рикаты	Специальное оборудование для научных (эксперимен- тальных) работ	Основ- ная за- работ- ная плата	Дополни- тельная за- работная плата	Отчис- ления на со- циаль- ные нужды	Наклад ные расхо- ды	Итого плановая себестои- мость
1.	1428	197000	76380	9165	23083	68436	375492

4.3.5 Организационная структура проекта

Для проводимого исследования характерна проектная организационная структура (рисунок 24).

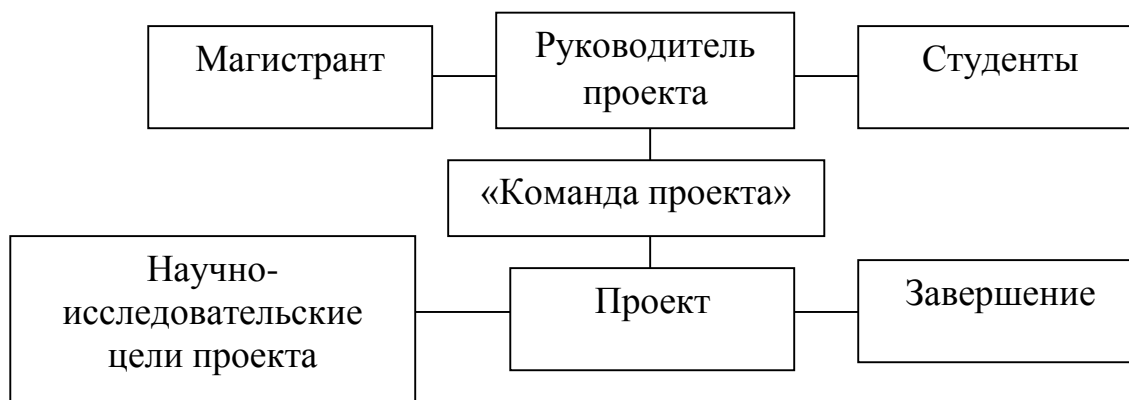


Рисунок 24 – Организационная структура проекта

4.3.6. Потенциальные риски

Риски с наибольшей вероятностью наступления и высокой степенью влияния будут иметь высокий уровень, риски же с наименьшей вероятностью наступления и низкой степенью влияния соответственно низкий уровень.

Возможные риски проекта приведены на рисунке 25.

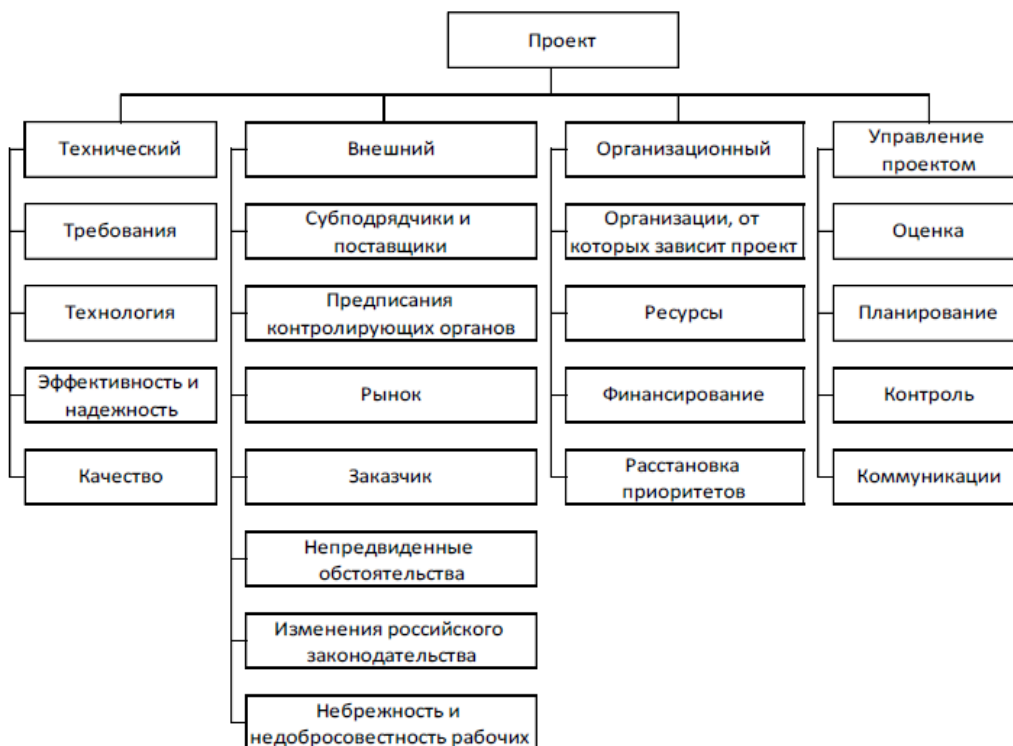


Рисунок 25 – Иерархическая структура рисков

Таблица 34 – Реестр рисков

№	Риск	Вероятность наступления (1-5)	Влияние риска (1-5)	Уровень риска*	Способы смягчения риска	Условия наступления
1	Отсутствие финансирования	3	3	Низкий	Заинтересовать инвесторов	Незаинтересованность в данной разработке
2	Ограничения внедрения на рынок	4	4	Высокий	Провести маркетинговый анализ	Нет рекламы, незаинтересованность в отечественном продукте
3	Отсутствие прототипа научной разработки	5	5	Высокий	Выявить сильные и слабые стороны конкурентов	Наличие альтернативных разработок

Из таблицы видно, что уровень риска проекта средний. Так как исследование проводится совместно с действующим заводом ЗАО «Сибур-Химпром».

4.4. Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования.

Эффективность научного ресурсосберегающего проекта включает в себя социальную эффективность, экономическую и бюджетную эффективность. Показатели общественной эффективности учитывают социально-экономические последствия осуществления инвестиционного проекта как для общества в целом, в том числе непосредственные результаты и затраты проекта.

4.4.1 Оценка сравнительной эффективности исследования

Определение эффективности происходит на основе расчета интегрального показателя эффективности научного исследования. Его

нахождение связано с определением двух средневзвешенных величин: финансовой эффективности и ресурсоэффективности.

Таблица 35 – Группировка затрат по статьям аналогов разработки

Вариант исполнения аналога №	Сырье, материалы (за вычетом возвратных отходов), покупные изделия и полуфабрикаты	Специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ	Основная заработная плата	Дополнительная заработная плата	Отчисления на социальные нужды	Накладные расходы, руб	Итого плановая себестоимость
Стоимость разработки	1140	52000	86663	10399	29118,6	77650	256970,6
Аналог 1	1300	52000	86663	10399	29118,6	77650	257130,6
Аналог 2	1500	52000	86663	10399	29118,6	77650	257150,6

Интегральный финансовый показатель разработки определяется как:

$$I_{\Phi}^p = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{max}} = \frac{256970,6}{257150,6} = 0,988$$

$$I_{\Phi}^p = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{max}} = \frac{257130,6}{257150,6} = 0,996$$

$$I_{\Phi}^p = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{max}} = \frac{257150,6}{257150,6} = 1$$

где I_{Φ}^p - интегральный финансовый показатель разработки;

Φ_{pi} – стоимость i-го варианта исполнения;

Φ_{max} – максимальная стоимость исполнения научно-исследовательского проекта (в т.ч. аналоги).

Полученная величина интегрального финансового показателя разработки отражает соответствующее численное удешевление стоимости разработки в разы.

Интегральный показатель ресурсоэффективности вариантов исполнения объекта исследования можно определить следующим образом:

$$I_m^a = \sum_{i=1}^n a_i b_i^a, \quad I_m^p = \sum_{i=1}^n a_i b_i^p,$$

где I_m – интегральный показатель ресурсоэффективности вариантов; a_i – весовой коэффициент i -го параметра;

b_i^a, b_i^p – бальная оценка i -го параметра для аналога и разработки, устанавливается экспертным путем по выбранной шкале оценивания;

n – число параметров сравнения.

Расчет интегрального показателя ресурсоэффективности рекомендуется проводить в форме таблицы, пример которой приведен ниже.

Таблица 36 – Сравнительная оценка характеристик вариантов исполнения проекта

Критерии	Весовой коэффициент параметра	Текущий проект	I_m^p	Аналог 1	I_m^{a1}	Аналог 2	I_m^{a2}
1. Адекватность разработки	0,3	5	1,5	4	1,2	5	1,5
2. Унифицированность	0,2	4	0,8	4	0,8	4	0,8
3. Простота применения	0,24	3	0,72	5	1,3	4	1,04
4. Универсальность	0,26	5	1,3	3	0,72	3	0,72
ИТОГО	1	17	4,32	16	4,02	16	4,06

Интегральный показатель эффективности разработки ($I_{финр}^p$) и аналог ($I_{финр}^a$) определяется на основании интегрального показателя ресурсоэффективности и интегрального финансового показателя по формуле:

$$I_{финр}^p = \frac{I_m^p}{I_\phi^p} = \frac{4,32}{0,988} = 4,37;$$

$$I_{финр}^{a1} = \frac{I_m^{a1}}{I_\phi^{a1}} = \frac{4,02}{0,996} = 4,04;$$

$$I_{финр}^{a2} = \frac{I_m^{a2}}{I_\phi^{a2}} = \frac{4,06}{1} = 4,06;$$

Сравнение интегрального показателя эффективности текущего проекта и аналогов позволит определить сравнительную эффективность проекта. Сравнительная эффективность проекта:

$$\mathcal{E}_{cp} = \frac{I_{финр}^p}{I_{финр}^{a1}} = \frac{4,37}{4,04} = 1,082;$$

$$\mathcal{E}_{cp} = \frac{I_{финр}^p}{I_{финр}^{a2}} = \frac{4,04}{4,06} = 0,995;$$

где \mathcal{E}_{cp} – сравнительная эффективность проекта; $I_{мэ}^p$ – интегральный показатель разработки; $I_{мэ}^a$ – интегральный технико-экономический показатель аналога.

Таблица 37 – Сравнительная эффективность разработки

№ п/п	Показатели	Аналог 1	Аналог 2	Разработка
1	Интегральный финансовый показатель разработки	0,996	1	0,988
2	Интегральный показатель ресурсоэффективности разработки	4,02	4,06	4,32
3	Интегральный показатель эффективности	4,04	4,06	4,37
4	Сравнительная эффективность вариантов исполнения	1,081		1,076

Вывод: Сравнение значений интегральных показателей эффективности вариантов исполнения разработки показало, что более эффективным вариантом решения технической задачи, поставленной в магистерской работе с позиции финансовой и ресурсной эффективности, является данная разработка.

Заключение

В ходе данной работы были рассмотрены технологии алкилирования бензола легкими олефинами, катализаторы, применяемые в технологиях алкилирования и трансалкилирования, математическая модель процесса, методы квантовой химии, химизм процесса алкилирования бензола этиленом, технологическая схема процесса, реактор алкилирования, был проведен термодинамический анализ, составлена схема превращений углеводородов, разработаны кинетическая и математическая модель с учетом дезактивации катализатора, рассмотрено влияние различных технологических режимов. Исходя из этого можно сделать следующие выводы:

- Среди основных технологий алкилирования самой предпочтительной является технология Senopis. Но на производстве чаще применяется технология EBMax, так как в ней используется менее чистый этилен по сравнению с другими технологиями.
- В промышленности применяют цеолитные катализаторы. Самым популярным является MCM-22, имеющий сложную структуру и соответствующий технологии EBMax.
- Для алкилирования и трансалкилирования характерны обратимые реакции.
- Процесс экзотермический, так как большинство реакций имеет отрицательное значение энтальпии.
- Гидродинамический режим – идеального вытеснения.

Список публикаций

1. **Паппел К.Х.**, Хлебникова Е. С., Фатеева Т. В., Моделирование работы промышленной установки получения этилбензола // Материалы XVII Международной научно-практической конференции студентов и молодых учёных «Химия и химическая технология в XXI веке», Томск, 17-20 Мая 2016. - Томск: НИ ТПУ, 2016 - Т. 1 - С. 373
2. **Паппел К.Х.**, Хлебникова Е. С., Моделирование промышленной установки получения этилбензола // Нефть и газ 2016: тезисы докладов: в 3 т., Москва, 18-20 Апреля 2016. – Москва: РГУ нефти и газа им. Губкина, 2016 – Т. 2 – С. 138
3. **Паппел К.Х.**, Хлебникова Е. С., Моделирование технологии алкилирования бензола этиленом // Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства: материалы 6-й Международной научно-технической конференции, Омск, 25-30 Апреля 2016. – Омск: ОмГТУ, 2016 – С. 11
4. Хлебникова Е. С., Ивашкина (Михайлова) Е. Н., **Паппел К. Х.** Оптимизация процесса смешения реагентов в технологии получения этилбензола с использованием гидродинамической модели // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. - 2016 - №. 9. - С. 30-35
5. Khlebnikova E. S., Ivashkina E. N., **Pappel K. K.** Quantum-chemical modeling of benzene with ethylene alkylation reactions using liquid-phase catalyst // Procedia Engineering. - 2016 - Vol. 152. - p. 2-7
6. **Паппел К. Х.**, Хлебникова Е. С., Ивашкина (Михайлова) Е. Н. Моделирование работы промышленной установки получения этилбензола // Переработка углеводородного сырья. Комплексные решения (Левинтерские чтения): материалы Всероссийской научной конференции, Самара, 3-5 Ноября 2016. - Самара: СамГТУ, 2016 - С. 202-203
7. **Паппел К. Х.**, Долганова (Шнидорова) И. О., Кошкин С. А. Оптимизация промышленной установки получения этилбензола на

цеолитных катализаторах с использованием математической модели // Проблемы геологии и освоения недр: труды XXI Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 130-летию со дня рождения профессора М.И. Кучина , Томск, 3-7 Апреля 2017. - Томск: ТПУ, 2017 - Т. 2 - С. 345-346;

8. **Паппел К. Х.** , Гавриков А. А. , Долганова (Шнидорова) И. О. Разработка компьютерной моделирующей системы для цеолитной технологии получения этилбензола // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XVIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени профессора Л.П. Кулёва, Томск, 29 Мая-1 Июня 2017. - Томск: Изд-во ТПУ, 2017 - С. 322-323.

Приложение А

Increasing the efficiency benzene alkylation process with ethylene using a computer simulation system

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ6Б	Паппел Кристина Хейновна		

Руководитель ВКР Отделения химической инженерии ИШПР

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОХИ	Долганова Ирэна Олеговна	к.т.н.		

Консультант-лингвист Отделения иностранных языков ШБИП

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОИЯ	Сыскина Анна Александровна	к.ф.н.		

Contents

- 1 Literature review
 - 1.1 Overview of benzene alkylation technologies for light olefins
 - 1.1.1. Technologies for benzene alkylation with ethylene
 - 1.1.2 Cumene production technologies
 - 1.2 Basic types of alkylation reactors
 - 1.3 Catalysts for the alkylation and transalkylation processes
 - 1.3.1 Vapor-phase benzene alkylation
 - 1.3.2 Liquid-phase benzene alkylation
 - 1.3.3 Catalyst Deactivation

1 Literature review

Alkylation reactions of aromatic hydrocarbons with alkenes take one of the most important places in the industry of basic organic and petrochemical synthesis. These products are necessary for obtaining high-octane fuels, antioxidants, surfactants also these products are used as a source for further syntheses. (ethylbenzene, isopropylbenzene, higher alkyl aromatic hydrocarbons, etc.).

1.1 Overview of benzene alkylation technologies for light olefins

Ethylbenzene and cumene are commercially the two largest by volume derivatives of benzene. Combined, these two chemicals account for nearly 75% of the world's consumption of petrochemical grade benzene.

1.1.1. Technologies for benzene alkylation with ethylene

Until 1980, almost all ethylbenzene was produced on an aluminochloride (AlCl_3) catalyst by the Friedel-Crafts reaction. Small volumes were obtained on another Friedel-Crafts catalyst – boron trifluoride. In small quantities ethylbenzene was separated by energy-intensive distillation as a by-product from a mixture of xylenes. In 1980, the first installation was started, in which a zeolite catalyst was used [1]. Let's consider the basic technologies.

- Monsanto-Lummus process

Nearly 40% of the world's ethylbenzene capacity still utilizes the AlCl_3 based Friedel-Crafts alkylation process. This process operates at low benzene:ethylene (B:E) ratio (2:3,5) and temperatures (250 °C).

However, the operating costs associated with the corrosivity of AlCl_3 , and other problems associated with its safe handling and disposal have induced most manufacturers to move toward zeolite catalyzed processes. The industry has moved to more selective ethylbenzene dehydrogenation catalysts, making the purity of ethylbenzene of even greater importance [7, 8].

- Mobil–Badger ethylbenzene process

First introduced in 1980, the Mobil–Badger vapor -phase process is still the most widely used zeolite catalyzed ethylbenzene manufacturing process. In the

Mobil–Badger process, benzene is alkylated in a fixed-bed reactor with ethylene in the gas phase using a ZSM-5 based catalyst [7, 8]. Fresh and recycled benzene is combined with a diethylbenzene-rich recycle stream and fed, together with fresh ethylene, to an alkylation reactor. The process operates with a B:E molar ratio of 5:20, temperatures that ranging from 370 to 420 °C and pressures ranging from 0.69 to 2.76 MPa.

The process has an overall ethylbenzene yield of at least 99.0 %. Selectivity losses to both heavy aromatics and xylenes dropped by more than 50 %. The energy efficiency of the Mobil–Badger process is reported to be high: all of the exothermic heat of reaction is recovered.

- EBMax process

EBMax is a liquid phase ethylbenzene process that uses Mobil’s proprietary MCM-22 zeolite as the catalyst [9-11]. The MCM-22 zeolite catalyst is more monoalkylate selective than large pore zeolites including zeolites β and Y. This allows the process to use low feed ratios of benzene to ethylene. Typical benzene to ethylene ratios are in the range of 3 to 5. The lower benzene to ethylene ratios reduces the benzene circulation rate which, in turn, improves the efficiency and reduces the throughput of the benzene recovery column.

In the EBMax process, benzene is fed to the bottom of the liquid-filled multi-bed reactor. Ethylene is co-fed with the benzene and also between the catalyst beds. Polyethylbenzenes (PEB), which are almost exclusively diethylbenzenes, undergo transalkylation with benzene in a second reactor. The process offers both liquid phase and vapor phase transalkylation processes. The vapor phase process removes benzene feed co-boilers such as cyclohexane and methylcyclopentane as well as propyl and butylbenzenes. Because the EBMax process produces very low levels of propyl and butylbenzenes, for most applications, the more energy efficient liquid phase process is preferred.

- Lummus–UOP process

In 1989, Unocal–ABB Lummus Crest introduced a liquid-phase process based on a modified zeolite Y catalyst. The process design is very similar to the

Mobil–Badger EBMax process, and uses two reactors, one for benzene alkylation and the other for diethylbenzene transalkylation. The reactors operate at close to the critical temperatures of the reaction mixtures in order to maximize the yield. Reaction temperatures are typically less type than 270 °C. Operating pressure is approximately 3,8 MPa. Also zeolite ZSM-5 can be used as a catalyst [10].

- CDTech process

The process is carried out in the liquid and vapor phases simultaneously. The distillation column was excluded from the process design. The column consists of two sections. The upper section is packed with the required catalysts and the lower section is equipped with distillation trays. Ethylene is fed into the CD column at the bottom of the catalyst bed and benzene is introduced to the top of the column via the reflux drum. The counter-current flow reduces coke formation and limits the production of unwanted byproducts. The catalyst is packed in specially designed bales of steel mesh and fiberglass fabric. The CDTech process uses zeolite Y as a catalyst [11].

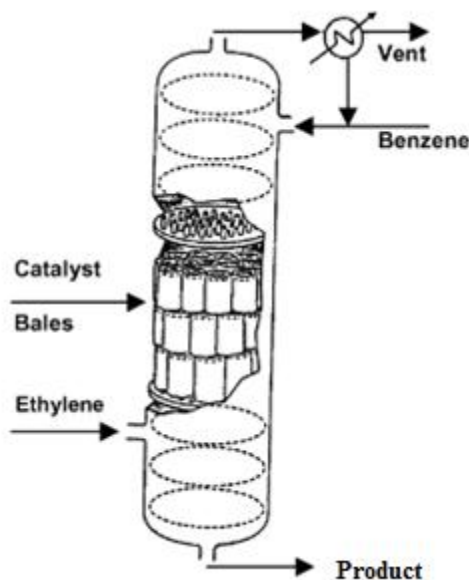


Figure 1 - Schematic representation of the distillation column of the CD Tec process

Operating temperatures are reportedly lower than the Lummus–UOP process. The product removed from the bottom of the column is a mixture of ethylbenzene and PEB. Ethylbenzene is removed in a separate column and the PEB is sent to a separate

transalkylation reactor. The principal attributes of the CDTech process reportedly are its long catalyst lifetime and high product selectivity. Figure 1 shows a schematic description of the reaction distillation unit.

- Senopic process

This is the process of liquid-phase alkylation. This technology uses zeolite AEB-2 and AEB-6 as a catalyst. The AEB-2 catalyst has high selectivity and stability. The process operates with a benzene:ethylene molar ratio of (3-6):1, temperature ranging from 200 to 250 °C and 3,6 MPa. Catalyst lifetime is 6 years. The total yield of ethylbenzene is 99,9 % with a molar ratio of 5:1, the conversion of ethylene is almost 100%, the selectivity is 86,5%. Also AEB-2 used for transalkylation. The conversion and selectivity of ethylbenzene at temperature of 213 to 221 ° C is about 80% and 100%. AEB-6 was developed using smaller amount of β zeolite as an active component. Alkylation process can be used with a low benzene:ethylene ratio of 3,5:1; the selectivity is about 88 %, and the ethylbenzene yield is 99,7 %. Using AEB-6 as a catalyst significantly reduces energy consumption [9].

- Dow Chemical ethylene process

Dow Chemical has recently introduced a dual stage ethane dehydrogenation to benzene alkylation ethylbenzene process [12]. Ethane is dehydrogenated over a mordenite catalyst that contains zinc or gallium or one of the platinum group metals. In patent [13], gallium-exchanged mordenite produced 86% ethylene selectivity at 50% conversion per pass. Zeolite catalysts β , Y and ZSM-5 can be used as a catalyst. The Dow Chemical process allows for the use of low cost dilute ethylene without the need to be directly tied to an FCC unit. In addition, this process eliminates concerns about dienes and acetylene, which are known as alkylation catalyst poisons. Therefore, this process can be economically more profitable, but this process is not applied in industry.

Table 1 compares the main industrial methods for the production of ethylbenzene.

Table 1 – The main industrial methods for the production of ethylbenzene

[14]

	Monsanto-Lummus	Mobil-Badger	EBMax	Lummus-UOP	CDTech EB	Senopic
Alkylation process						
Temperature, °C	160	370 -420	240 – 270	270	—	200-250
The catalyst	AlCl ₃	ZSM-5	MCM – 22	Y	ZSM-5	AEB-2 (AEB-6)
Catalyst lifetime, year.	—	1	3	1	5	6
Phase	Liquid	Steam	Liquid	Liquid	Liquid and steam	Liquid
Benzene:ethylene (molar ratio)	2,5	7,6	4	7,2	—	(3-6)/1
Yield of ethylbenzene, %	99,7	99,2	99,5	98,2	99,7	99,9
Transalkylation process						
The catalyst	Goes along with alkylation		ZSM-5	Y	Y	AEB-2
Phase	—	—	Steam	Liquid	Liquid	Liquid

Table 1 shows that the most preferred technology is Senopic. However, EVMax technology is often used in production, because it uses less pure ethylene than other technologies [15].

1.1.2 Cumene production technologies

Like ethylbenzene, cumene is used almost exclusively as a chemical intermediate [16]. Over the last 7 years, cumene producers have begun to convert into the more environmentally friendly and more efficient zeolite-based processes. The main processes are Mobil-Badger, UOP, Dow and CDCumene. Processes based on zeolite lead to higher yields of cumene than the traditional SPA process, since most of the by-product of diisopropylbenzene (DIPB) in transalkylation processes is converted into cumene.

- SPA process

The SPA catalyst consists of a complex mixture of orthosiliconphosphate, pyrosiliconphosphate, and polyphosphoric acid supported on kieselguhr. To maintain the desired level of activity, small amounts of water are continuously fed

into the reactor. The water continually liberates H_3PO_4 causing some downstream corrosion. SPA process conditions include pressures that range from 3,0 to 4,1 MPa, temperatures that range from 180 to 230 °C, benzene:propylene ratio from 5 to 7. Due to the oligomerization of propylene and the formation of by-products of heavy alkylates, the cumene yield is limited to 95%. In addition to cumene, the product consists of 4-5% di- and tri-isopropylbenzenes.

- Mobil–Badger cumene process

It was first commercialized at Georgia Gulf in 1994. The unit consists of a fixed-bed alkylator, a fixed-bed transalkylator and a separation section [17, 18]. Figure 2 is a schematic description of the process. Fresh and recycled benzene are combined with liquid propylene in the alkylation reactor where the propylene is completely reacted. Recycled polyisopropylbenzenes (PIPB) are mixed with benzene and sent to the transalkylation unit to produce additional cumene then to the depropanizer for distilling off the propane. In the next column, benzene is distilled off, which is then returned to the alkylation unit. Further, cumene is distilled off in a small distillation unit.

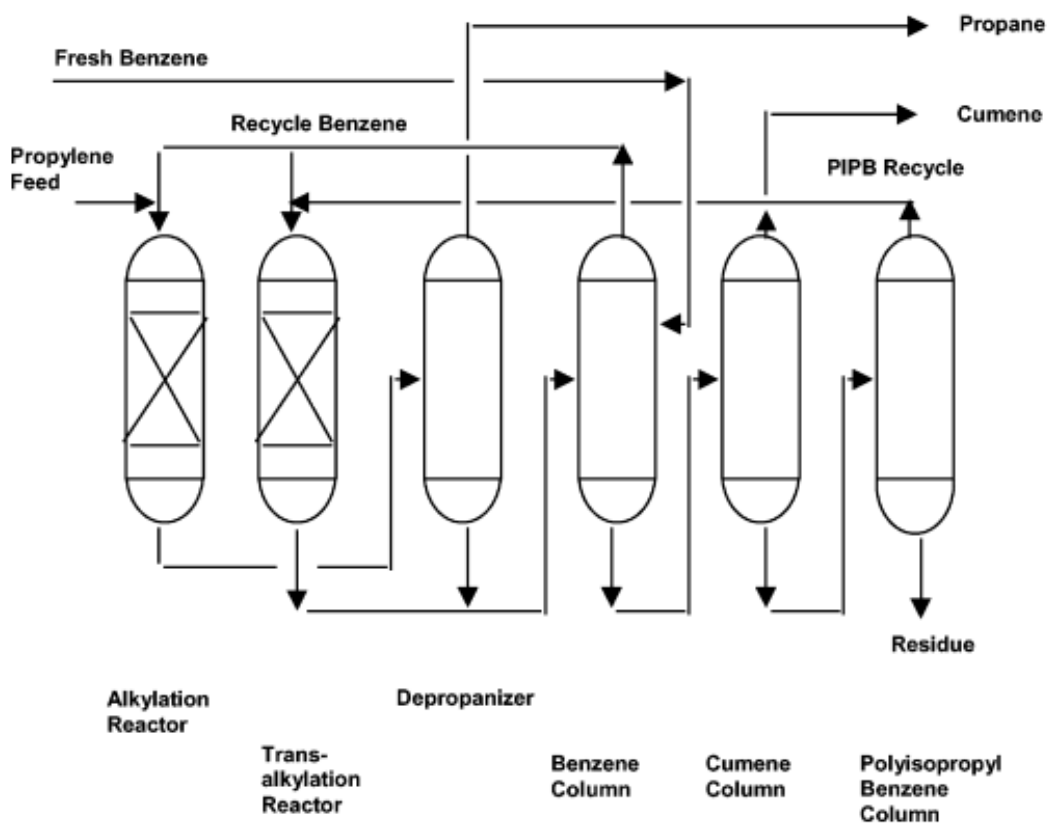


Figure 2 – The Mobil–Badger liquid phase cumene process flow schematic.

The Mobil–Badger process produces very pure cumene, 99.97 wt.% yield. The high cumene purity is primarily attributable to the high monoalkylation selectivity of the MCM-22 catalyst. The selectivity of the MCM-22 catalyst reduces the size requirements for the fractionation section, and also reduces the coke forming reactions which tend to shorten the cycle length. The zeolite β catalyst produces significantly more propylene oligomer, but has a slightly lower selectivity for PIPB.

- Q-Max process

UOP's Q-Max process was first commercialized at BTL Specialty plant in 1996 [19]. This process is designed to produce high-quality cumene by benzene alkylation with propylene on the regenerated zeolite catalyst [20, 21]. Unlike old technologies, Q-Max is characterized by exceptionally high yield and excellent product quality, low capital and operating costs, small volumes of solid waste and non-corrosive process media [15]. The total yield of cumene is not less than 99.7%, the remaining 0.3% or less is a heavy aromatic by-product. The flow scheme is virtually identical to the Mobil–Raytheon process design shown in Figure 2. UOP is reportedly working on catalysts QZ-2001 and QZ-2000, which are very active and selective for cumene [22].

- Dow chemical 3-DDM process

Dow's 3-DDM cumene process uses a highly dealuminated mordenite catalyst in a two-stage fixed-bed alkylation and transalkylation process [23–24]. The mordenite-based transalkylation stage of this process has operated commercially since 1992 at Dow's Terneuzen, The Netherlands plant [25]. Alkylation is carried out in a multi-bed fixed-bed reactor. Heat from the reaction is recovered through feed-effluent heat exchangers.

Dow has been able to circumvent the coking problems through its proprietary dealumination process. Dealumination produces a system of mesopores that change the effective unidimensional pore system of mordenite into a pseudo-three-dimensional system. The generation slows the ability of coke to block access to the active sites. Dow's mordenite component reportedly has a silicon-to aluminum

ratio of 70 corresponding to a zeolite with a low acid site density, but high acid site strength [26]. The low acid site density reduces the rates of hydrogen transfer and propylene oligomerization. The high acid site strength allows the reaction to run at temperatures below which n propylbenzene formation becomes significant.

The first stage, which produces cumene and significant levels of DIBP, operates at temperatures below 170 °C. Because of the shape selectivity of the first stage mordenite catalyst, p-DIPB is the principal C₁₂ isomer in the product. Triisopropylbenzene very low. In the second stage, PIPB are transalkylated with benzene at a reactor temperature of approximately 150 °C. The process operates at lower benzene-to-propylene ratios than the conventional SPA process.

- CDCumene process

CDCumene process involves the application of CD in a process that uses virtually the same design as the aforementioned CDTech ethylbenzene process [27, 28, 29]. Zeolites Y and β are used as catalysts. Catalyst lifetime is more than 2 years.

The production of cumene begins with benzene alkylation with propylene, giving a mixture of alkylated and polyalkylated benzenes. Further, cumene is separated from the mixture by distillation, and PIPB is re-alkylated with benzene to maximize the yield of cumene. The yield of cumene is more than 99% [28]. Alkylation has an isothermal character at relatively low temperatures and pressures. In addition to cumene, there is a mixture of ethylbenzene and n-propylbenzene in the product.

1.2 Basic types of alkylation reactors

The main device of the alkylation process is a reactor that provides a close contact between the catalyst and the feed. The same reaction can be carried out in reactors of various types. When choosing a reaction apparatus for the process, it is necessary to take into account the possibility of creating this apparatus. The following types of reactors are used.

- Tubular reactor

Tubular reactors are often used commercially for large volumes of production, since they have a higher rate of conversion of raw materials per unit volume of the reactor than other reactors in continuous systems [29].

Any reactor with a high ratio of length (height) to diameter can be called a tubular reactor. Tubular reactors can be used for both homogeneous and heterogeneous reactions. For example, naphtha crackers used for ethylene production are tubular reactors. Fixed bed reactors, which are widely used for gas, solid catalytic reactions, also can be considered as tubular reactors [30]. Figure 3 shows the schematic of a tubular reactor.

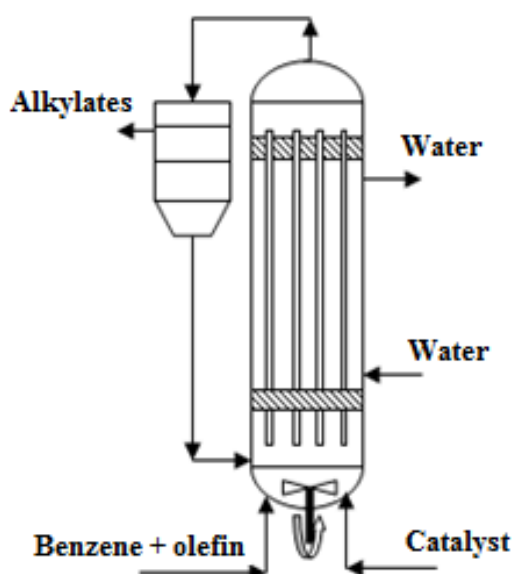


Figure 3 – Tubular reactor ($T = 40\text{-}60\text{ }^{\circ}\text{C}$)

The catalyst complex with benzene, olefins or its chlorine derivatives is fed to the bottom of the reactor, the mixture is emulsified and rises up the tubes, then cooled by water, which is located in the intertube area. The hydrocarbon layer is removed, which is separated in the separator from the catalyst complex [31].

- Cascade of reactors with agitators

A high degree of conversion is not achieved when using a single ideal mixing reactor, because the process proceeds at a low concentration due to an instantaneous reduction in the concentration of the starting materials to a final value, which affects the rate of the chemical reaction. Therefore, a cascade of continuous mixing continuous reactors is used. In it, the concentration of the initial reagent also decreases to a final value gradually from section to section [32].

The cascade is a series of connected flow-through reactors (sections) of ideal mixing (Figure 4). The reaction mixture passes successively through all sections.

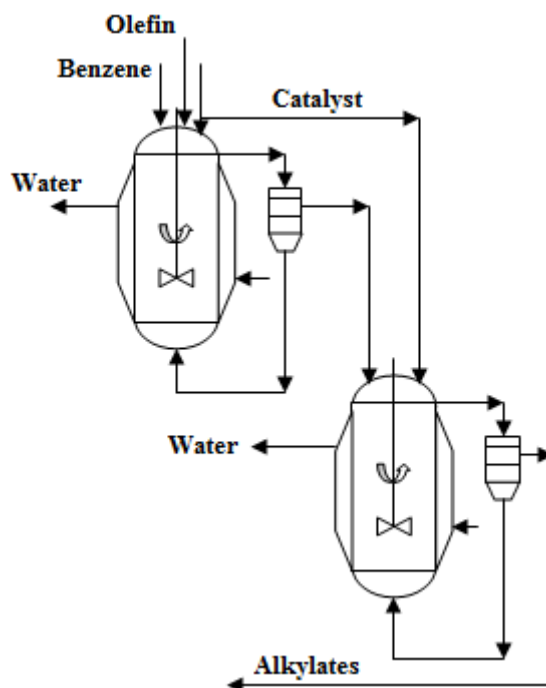


Figure 4 – The cascade of reactors ($T = 40\text{-}60\text{ }^{\circ}\text{C}$)

- Reactor of column type

Column reactors are vertical cylindrical devices (Figure 5), in which trays, sieves, nozzles, coils for cooling and other heat exchange devices can be placed, also distributing devices for the organization of flows of liquids and gases [33].

The liquid reaction mass fills the column before the side overflow, which consists of a catalyst complex based on AlCl_3 (20-40%) and an insoluble mixture of aromatic hydrocarbons. Benzene is fed to the bottom of the column, where an olefin fraction is bubbled through the liquid, vigorously mixing it. Further, the alkylation reaction mass enters a separator where the catalyst complex is separated and returned to the bottom of the reactor, the alkylate is sent for further processing. The heat is removed by evaporation of benzene and heating of the reacting components [34].

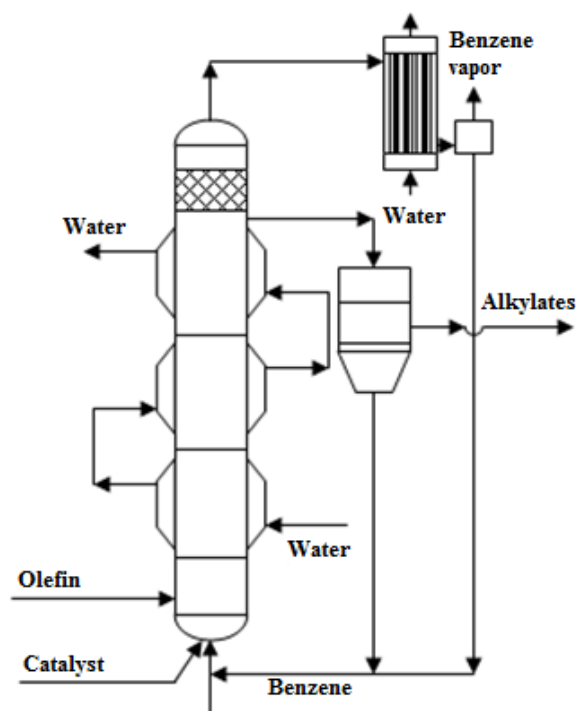


Figure 5 – Column type reactor ($T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 0.15\text{-}0.20\text{ MPa}$)

- Reactors of heterogeneous alkylation

The patent [35] proposed a heterogeneous alkylation reactor containing one or more fluidized bed zones. The increase in conversion and selectivity is realized when the alkylating agent is introduced step-by-step into the fluidized bed at one or more locations. The latter is preferable for achieving high selectivity. The alkylating agent is shown in Figure 6a, which consists of a housing 12 comprising one fluidized bed of the reaction zone 14. This reaction zone 14 includes an upper portion 16, a lower portion 18 and an intermediate portion 20 that extends between the upper portion 16 and the lower portion 18. The reactor is provided with a cyclone 22.

The authors of [36] propose the construction of an alkylation reaction unit with a moving catalyst bed. Reactor (Figure 6b) includes: 10 – shell, 12, 14 – reagents, 40 – riser, 42 – product yield, 48 – catalyst exit zone, 60 – separation zone, 64 – catalyst bed, 70 – catalyst for regeneration, 72 – waste catalyst, 80 – regeneration zone, 82 – reaction products.

The patent [37] proposes a reactor for heterogeneous benzene alkylation with recirculation of polyalkylbenzenes (Figure 6c), which makes it possible to reduce the temperature difference throughout the reaction zone and improve the selectivity

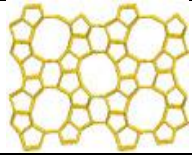
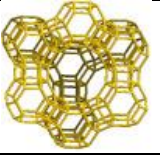
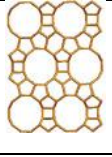
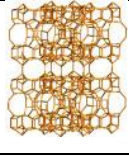
corrosion problems, therefore UOP and Mobil-Badger developed supported catalysts [3,4] and zeolite-based catalysts in the 1960s and 1970s [39,40].

The first commercial production of alkylation based on the zeolite catalyst was introduced in 1976. This process was based on ZSM-5 zeolite in the gas phase, developed by Mobil-Badger. Later, improvements were achieved in liquid-phase alkylation and transalkylation [41].

1.3.1 Vapor-phase benzene alkylation

For the first time, a catalyst based on a medium-porous ZSM-5 zeolite, which has an MFI structure, was initially developed by «Mobil-Badger» in 1980. There are two types of ten-membered ring (10-MR) channels in the structure (Table 1): one straight elliptical pore system ($0.53 \text{ nm} \times 0.56 \text{ nm}$) along the (010) axis and one zigzag circular pore system ($0.51 \text{ nm} \times 0.55 \text{ nm}$) along the (100) axis [42]. ZSM-5 is thermally and hydrothermally stable. Because of its unique pore structure and acidic properties, ZSM-5 zeolite is widely used in petrochemical processes such as fluid catalytic cracking (FCC), methanol-to-propylene conversion, methanol-to-gasoline conversion [43].

Table 1 – Types of zeolite catalysts

Zeolite	ZSM-5	Y	Beta	MCM-22
Structure image				
Framework type	MFI	FAU	BEA*	MWW
Ring size	10	12	12	10
Channel system	3 dimensional	3 dimensional	3 dimensional	2 dimensional
Ethylbenzene process	Vapor-phase	Liquid-phase	Liquid-phase	Liquid-phase

The process is carried out in moderate pressure (1,0-20,8 MPa) and high temperature (380-420 °C), which leads to energy costs and strict requirements for the device. Moreover, this process has few disadvantages. For example, more by-products, especially toluene and xylene, are formed during the process, which reduces the quality of ethylbenzene, the selectivity to ethylbenzene is low, and deactivation of the catalyst is so serious that it requires periodic regeneration.

In the last 20 years, Sinopec has commercialized several vapor-phase ethylbenzene processes using different ethylation agents (Table 2), including pure ethylene, dilute ethylene (including FCC off-gas), and ethanol. The Shanghai Research Institute of Petrochemical Technology (SRIPT), a subsidiary research facility of Sinopec, and the Dalian Institute of Chemical Physics (DICP, Chinese Academy of Sciences) have developed alkylation catalysts incorporating ZSM-5 and ZSM-5/ZSM-11 cocrystalline zeolites, respectively (Table 2).

Table 2 – Vapor-phase benzene alkylation processes

Process		Mobil-Badger (1980)	Mobil-Badger (1990)	Sinopec (1999)	Sinopec (2007)	Sinopec (2009)	DICP-Sinopec-CNPC (2003)
Alkylation	Ethylation agent	Pure ethylene	Pure ethylene	Pure ethylene	Ethanol	Dilute ethylene	FCC off-gas
	Catalyst	ZSM-5	ZSM-5	AB-96, AB-97, AB-05HS	AB-AS, DF-AS	SEB-08, SEB-12	DL-0802A/DL-0802B
Transalkylation	Catalyst	-	ZSM-5	AB-97-T	DF-AS-T	AEB-1H	DL-0801
	Phase	-	Vapor	Vapor	Vapor	Liquid	Liquid

1.3.2 Liquid-phase benzene alkylation

In 1989, the liquid-phase benzene alkylation process was introduced by Lummus/Unocal/UOP using a Y-zeolite-based catalyst [26]. The Mobil-Raytheon EBMax process and Lummus/UOP EBOne liquid processes are now in operation. Sinopec has also developed and commercialized a liquid-phase benzene ethylation catalyst and liquid-phase ethylbenzene process (Table 3).

Table 3 – Liquid-phase benzene alkylation processes.

Process		Lummus/Unocal/UOP (1989)	Mobil-Raythen EBMax (1995)	Lummus/UOP EBOne (1996)	Sinopec (2000)
Alkylation	Ethylation agent	Pure ethylene	Pure/dilute ethylene	Pure ethylene	Pure ethylene
	Catalyst	Y	EM3300	EBZ-500, EBZ-800TL	AEB-2, AEB-6
Transalkylation	Catalyst	Y	EM3700	EBZ-100	AEB-1
	Phase	Liquid	Liquid	Liquid	Liquid

1.3.3. Catalyst deactivation

The catalyst should have high activity and selectivity for a particular process, also support this process for a long time (preferably for many years, as in the case of the ammonia process). But in fact, it is not easy to achieve these two goals. Although the catalytic cracking catalyst shows a high initial activity, but the duration of their operation is low, due to a rapid loss of activity, that is deactivation. Therefore, each catalyst has a finite service life, which can be seconds, days or years. In fact, catalytic reactions and deactivation reactions proceed in parallel. One of the most important goals of any catalyst development is the search for a catalyst that will be active for a long time, without the need for frequent regeneration [60]. However, it is possible to regenerate and reuse the deactivated catalyst, but from an economic point of view it is not practical, since a continuous process must be stopped to regenerate the catalyst, which affects the productivity. A good diagnosis for deactivation process helps to prolong catalyst lifetime.

There are various reasons for catalyst deactivation, which may broadly be categorized as:

1. Fouling, coking, and carbon deposition
2. Sintering of the catalyst
3. Poisoning of active sites
4. Loss of active catalyst phase due to evaporation
5. Attrition

Processes 1 and 5 are mechanical in nature, 2 and 3 are chemical, and 4 is due to the thermal effect

Table 4 – Typical lives and causes for the deactivation of some industrial catalysts [61]

Catalyst	Reaction	Operating conditions	Typical Life (years)	Reasons for deactivation
Fused iron oxide with promoters	$\text{N}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{NH}_3$	450-470 °C; 20–30 MPa	10-15	Sintering of metal
V + K ₂ SO ₄ on SiO ₂	$2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_3$	420-600 °C; 0.1 MPa	5-10	Formation of inactive compounds
Pt-Rh gauze	$\text{NH}_3 + 5/2 \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO} + 3\text{H}_2\text{O}$	800-900 °C; 0,1–1 MPa	0,1-0,5	Loss of surface texture
Ni	$\text{CO} + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	250-350 °C; ~ 3 MPa	5-10	Poisoning by S, As
Cu + Zn on Al ₂ O ₃	$\text{CO} + 2\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	225-300 °C; 5-10 MPa	2-5	Sintering, poisoning by S, Cl, and carbonyl
Co-Mo-sulfides	Desulfurization of petroleum oils	250-400 °C; 2-5 MPa	1-10	Coking, metal deposition, pore blockage
Ni on α -Al ₂ O ₃	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$	700-850 °C; 2-3 MPa	1-3	Sintering, carbon deposition, S-poisoning
Fe ₃ O ₄ on Cr ₂ O ₃	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	350-450 °C; 2-3 MPa	1-3	Slow sintering
Cu + Zn on Al ₂ O ₃	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	180-250 °C; 1-3 MPa	1-3	Poisoning by S and sintering of Cu
Pt+ promoter on Al ₂ O ₃	Naphtha reforming	480-520 °C; 0.5-2 MPa	< 0.1-1	Coking, S-poisoning, metal sintering
Zeolites; SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Cracking of heavy petroleum oils into lighter materials	500-560 °C; ~0.1-0.2 MPa	~10 ⁻⁸	Rapid coking, deposition of metals and N-compounds
Ag on α -Al ₂ O ₃ with alkali	$2\text{C}_2\text{H}_4 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$	200-270 °C; 1-2 MPa	1-3	Poisoning by S and Cl; slow sintering

- Prevention of catalyst deactivation

Any goal of developing a catalyst is to maximize the period of high activity without any regeneration. This will be possible, only if reasons of deactivation can be diagnosed. Some typical reasons for deactivation and solutions for the deactivation are given in Table 5.

Table 5 – Methods of prevention of catalyst deactivation

Basic mechanism	Cause	How to minimize
Poisoning	Blockage of sites by strong adsorption of impurity	Purification of feed; change in mass transfer regime to minimize loss of activity varying reaction conditions
Fouling by coke or carbon	Free radical reactions in gas phase	Prevent formation of free radicals, minimize free space; lower temperature; use of free radical traps, flush with gasifying agents (eg, H ₂ , H ₂ O)
	Free radical reactions at reactor walls	Coat reactor with inert material
	Formation and growth on metal surfaces	Avoid coke precursors (eg, alkenes, aromatics); passivate metal surfaces with sulfur; control the dispersion
	Formation and growth on metal oxides, sulfides	Decrease acidity of oxide or sulfide; avoid coke precursors in feed; operate at lower temperature
	Formation of gas phase coke, vermicular carbons and liquid or solid coke in high quantities	Minimize formation of free radicals or coke precursors as described; use of gasifying agents; incorporate catalyst additives, which lowers solubility of carbon in metal; use supports with large pores
Sintering	Metal deformation	Lower reaction temperature; use thermal stabilizers; avoid water and other substances that facilitate metal migration
	Crystallization or collapse of structure	Lower the reaction temperature; use support stabilizers; avoid water and other substances like Cl ₂ .

Poisoning is a major reason for deactivation of supported metal catalysts. Carbon formation or coking is a major problem with most of the high-temperature catalytic processes. Though it is not possible to completely avoid coking, it can be minimized by decreasing the coke precursors such as presence of olefins in the reactant stream and high boiling aromatics. Coke deposition is also reported to be reduced by using bimetallic catalysts or metal promoters.